

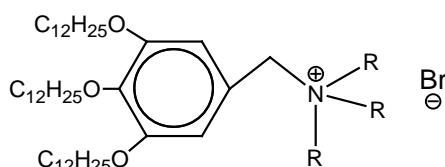
Стерический фактор в анионообменной экстракции высшими четвертичными аммониевыми солями и аминами

Рахманько Е.М.

Белорусский государственный университет, г. Минск

До конца восьмидесятых годов считалось, что размер радикалов высшей четвертичной аммониевой соли не оказывает заметного влияния на анионообменное средство. Это было обусловлено трудностью получения ЧАС с одним некрупным, например, метильным радикалом. Позже было показано, что наличие даже одного этильного и в особенности метильного радикала резко увеличивает экстрагируемость анионов. Еще более резко эффект увеличения экстрагируемости двухзарядных анионов проявляется при наличии в катионе ЧАС трех метильных радикалов, что было использовано для создания SO_4^{2-} -селективного электрода.

Позже оказалось, что размер радикалов ЧАС оказывает сильное влияние и на обмен равнозарядных анионов, различающихся размерами. Систематически этот эффект был исследован нами после получения высших ЧАС следующего строения:



где R менялся от C_1 до C_{18} .

Изучался обмен $NO_3^- - Cl^-$ и ряд других. Оказалось, что значения $K_{Cl^-}^{NO_3^-}$ от метильных радикалов додецильных возрастают на порядок (см. таблицу).

R	CH_3	C_2H_5	C_4H_9	C_8H_{17}	$C_{12}H_{25}$	$C_{18}H_{37}$
$\lg K_{Cl^-}^{NO_3^-}$	1,46	1,76	2,01	2,29	2,42	?

Данный эффект объясняется сближением констант ассоциации NO_3^- и Cl^- анионов с катионами ЧАС и, как следствие, снижением отрицательного вклада ассоциационного слагаемого в свободную энергию обмена. Результаты данного исследования позволили разработать новый SO_4^{2-} -селективный электрод на основе триметильного ЧАС с использованием в качестве сольватирующей добавки гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты.

Высшие ЧАС с длинными радикалами перспективны для создания ионоселективных электродов и других экстракционных аналитических систем на крупные анионы. В этом случае мешающее влияние анионов небольшого размера будет снижено. В частности, ИСЭ на NO_3^- на основе таких ЧАС будет менее подвержен влиянию Cl^- ионов, что важно для определения нитратов в соленых, например, морских водах.