

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

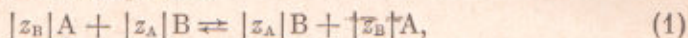
Г. Н. ШИВРИН, член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ
ИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ**

Ионообменные экстракционные системы находят широкое применение как в аналитической химии, так и в химической технологии: катионообменная экстракция осуществляется карбоновыми и нафтеновыми кислотами, анионообменная — солями аминов, четвертичных аммониевых оснований и др.

При ионообменной экстракции вещества обменивающие ионы достаточно хорошо диссоциированы в водной и в органической фазах. Последнее позволяет считать, что в разбавленных водных и неводных растворах специфические силы взаимодействия между ионами незначительны и распределение ионов между фазами определяется взаимодействием обменивающихся ионов с молекулами растворителей, т. е. обмен ионов между фазами обусловлен химической энергией сольватации их в различных средах. Ассоциация ионов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью влияет на активность ионов, но не на константу обмена.

Реакция ионообменной экстракции



z_A и z_B — заряды ионов А и В. В дальнейшем будут использоваться только абсолютные значения z_i , и поэтому вертикальные черточки опускаются. Ионы, находящиеся в органической фазе, подчеркнуты.

Константа обмена ионов А и В

$$k_0(A/B) = \frac{[B]^{z_A} [A]^{z_B}}{[A]^{z_B} [B]^{z_A}} = \frac{(k_p)_B^{z_A}}{(k_p)_A^{z_B}}; \quad (2)$$

$(k_p)_i$ — константа распределения какого-либо иона.

Константа распределения иона между фазами определяется работой переноса иона из бесконечно разбавленного органического раствора в бесконечно разбавленный водный раствор

$$(k_p)_i = e^{-A_{\text{пер}}/RT}. \quad (3)$$

Величина работы переноса иона равна разности химических энергий сольватации в воде и в неводном растворителе

$$A_{\text{пер}} = (u_c)_B - (u_c)_A; \quad (4)$$

u_c — работа переноса иона из вакуума в данную среду, т. е. энергия химической сольватации иона.

Химическая энергия сольватации ионов может быть определена, исходя из электростатической теории Борна⁽¹⁾, модифицированной Берналом и Фаулером^(2, 3), а также К. П. Мищенко и А. М. Сухотиным^(4, 5). Последние авторы подробно рассмотрели большое количество эффектов взаимодействия различных частиц в системе ионы — молекулы растворителя. Наибольший энергетический вклад в процессе сольватации⁶ обеспечивают следующие эффекты:

1. Экзоэффект взаимодействия сольватного комплекса с растворителем (B).
2. Экзоэффект взаимодействия иона с диполями молекул растворителя (A).
3. Экзоэффект, обусловленный ориентационной и деформационной поляризацией диполей растворителя в поле иона (E).
4. Эндоэффект испарения в вакуум n молекул растворителя (L).

$$\Delta G_c \cong B + A + E + L. \quad (5)$$

Экзоэффект B поляризации растворителя полем вводимого в раствор сольватного комплекса вычисляется с помощью уравнения Борна

$$B = -\frac{z_i^2 e^2 N_A}{2R_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right), \quad (6)$$

где R_i — радиус сольватного комплекса ($R_i = r_i + 2r_p \pm \Delta$, где r_i — радиус иона).

В работе (5) показано, что практически для всех ионов эффект B в пределах точности расчета включает в себя все энергетическое проявление взаимодействия иона и растворителя (воды), лежащее за пределами первого сольватного слоя.

Экзоэффект A вычисляется по уравнению, предложенному К. П. Мищенко (6):

$$A = -z_i e n \mu N_A / (r_i + \beta)^2, \quad (7)$$

где β — эффективный радиус молекулы растворителя ($\beta = r_p \pm \Delta$).

Экзоэффект E , учитывающий ориентацию и деформацию диполей растворителя в поле иона, вычисляется по уравнению:

$$E = -N_A n \alpha_p e^2 / 2(r_i + \beta)^4, \quad (8)$$

где α_p — поляризуемость молекулы растворителя.

Эндоэффект L может быть получен вычитанием из молярной теплоты испарения растворителя λ работы расширения RT с последующим умножением на число молекул в первом сольватном слое (5)

$$L = (\lambda - RT)n. \quad (9)$$

Изменение энергии системы при переносе аниона из водного раствора в органический растворитель может быть представлено как разность перечисленных эффектов в воде и в органическом растворителе. Следовательно, распределение иона между водной и органической фазами должно описываться уравнением

$$\ln(k_p)_i = \frac{1}{RT} [(B_w - B_o)_i + (A_w - A_o)_i + (E_w - E_o)_i + (L_w - L_o)_i]. \quad (10)$$

Решая совместно уравнения (2) и (10) и подставляя значения соответствующих эффектов, получим уравнение

$$\begin{aligned} \ln k_0(A/B) = & \frac{z_A z_B e^2 N_A}{2RT} \left[\left(\frac{z_A}{R_{A,w}} - \frac{z_B}{R_{B,w}} \right) \left(1 - \frac{1}{\epsilon_w} \right) - \left(\frac{z_A}{R_{A,o}} - \frac{z_B}{R_{B,o}} \right) \right] \times \\ & \times \left(1 - \frac{1}{\epsilon_o} \right) + \frac{z_A z_B e N_A}{RT} \left[\mu_w \left(\frac{n_{A,w}}{(r_{A,w} + \beta_w)^2} - \frac{n_{B,w}}{(r_{B,w} + \beta_w)^2} \right) - \right. \\ & \left. - \mu_o \left(\frac{n_{A,o}}{(r_{A,o} + \beta_o)^2} - \frac{n_{B,o}}{(r_{B,o} + \beta_o)^2} \right) \right] + \frac{e^2 N_A}{2RT} \left[\alpha_w \left(\frac{z_B n_{A,w}}{(r_{A,w} + \beta_w)^4} - \frac{z_A n_{B,w}}{(r_{B,w} + \beta_w)^4} \right) - \right. \\ & \left. - \alpha_o \left(\frac{z_B n_{A,o}}{(r_{A,o} + \beta_o)^4} - \frac{z_A n_{B,o}}{(r_{B,o} + \beta_o)^4} \right) \right] + \\ & + \frac{1}{RT} [(\lambda_o - RT)(z_B n_{A,o} - z_A n_{B,o}) - (\lambda_w - RT)(z_B n_{A,w} - z_A n_{B,w})] \quad (11) \end{aligned}$$

Уравнение (11), сложное в общем виде, резко упрощается, когда необходимо рассмотреть какую-либо частную зависимость константы обмена $k_0(A/B)$ от одного из переменных факторов при постоянстве других.

Например, зависимость константы обмена двух равнозарядных ионов от свойств органического растворителя выражается уравнением

$$\ln k_0(A/B) = k_1 \frac{1}{\epsilon_0} + k_2 \cdot \mu_0 + k_3 P_0 - k_4 \cdot \lambda_0 + k_5, \quad (12)$$

где

$$k_1 = \frac{z^3 \cdot e^2 N_A}{2RT} \left(\frac{1}{R_{A,0}} - \frac{1}{R_{B,0}} \right) = \text{const},$$

$$k_2 = \frac{z^2 e N_A}{RT} \left(\frac{n_{B,0}}{(r_{B,0} + \beta_0)^2} - \frac{n_{A,0}}{(r_{A,0} + \beta_0)^2} \right) = \text{const},$$

$$k_3 = \frac{ze^3}{8RT\pi} \left(\frac{n_{B,0}}{(r_{B,0} + \beta_0)^3} - \frac{n_{A,0}}{(r_{A,0} + \beta_0)^3} \right) = \text{const},$$

$$k_4 = \frac{z(n_{B,0} - n_{A,0})}{RT} = \text{const},$$

P_0 — молекулярная поляризация растворителя. k_5 объединяет все остальные постоянные в данном случае члены уравнения (11). Если учесть, что молярные теплоты испарения многих органических растворителей близки, а порядок k_4 примерно 10^{-3} , то влиянием четвертого слагаемого на константу обмена можно пренебречь.

Таблица 1

Константы обмена анионов Cl^- и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ при экстракции 0,036 М раствором хлорида триалкилбензиламмония в различных растворителях

Растворитель	ϵ_D (25° C)	μ, D	$P_0, \text{см}^3/\text{г-моль}$	$k_0(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \cdot 10^{-3}$	
				выч.	эмп.
CCl ₄	2,23	0,0	28,1	4,78	4,78
Октан	1,95	0,0	38,9	8,77	8,65
Декал	2,01	0,0	49,6	8,27	8,1
Ундекал	2,06	0,0	55,6	7,77	7,77
Додекал	2,07	0,0	60,2	7,80	7,2
Тридекал	2,09	0,0	65,6	7,77	8,1
Тетрадекал	2,10	0,0	70,5	7,87	7,47
Бензол	2,275	<0,2	25,9	6,23	7,0
Толуол	2,38	0,37	33,5	7,56	7,75
o-Ксилол	2,38	0,54	38,0	10,5	10,8
n-Ксилол	2,38	0,18	38,8	5,60	5,6
Триметиламин	2,44	0,86	28,5	9,76	9,5
Хлороформ	4,72	1,18	44,4	6,10	6,0—6,2
Октанол	9,85	1,70	117,9	9,8	8,60

Нами исследована анионообменная экстракция $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ раствором хлорида триалкилбензиламмония ($\text{C}_7 - \text{C}_9$) в различных органических растворителях. Водная фаза представляла собой слабощелочной раствор NaCl (~ 1 г-мол/дм³). Константы обмена, определенные экспериментально, близки к рассчитанным (табл. 1), если $k_1 = 8,31$, $k_2 = 1,77$ и $k_3 = 6,45 \cdot 10^{-3}$.

Принимая радиусы ионов: $r_{\text{Cl}^-} = 1,86 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 2,59 \text{ \AA}$, находим из экспериментального значения $k_1 = 8,31$, что средний диаметр молекул исследованных растворителей $2r_p = 2,77 \text{ \AA}$. Если для полярных растворителей учесть поправку Δ на несимметричное расположение диполя молекулы относительно анионов, равную примерно $0,25 \text{ \AA}$, то радиус молекул полярных растворителей должен быть принят $r_p = 1,51 \text{ \AA}$. Полученные величины r_p весьма близки к реальным.

К таким же величинам r_p приводит и сопоставление теоретического и экспериментального значений k_2 при $n_{Ag(CN)_2^-} = 6,35$ и $n_{Cl^-} = 4,0$. Последнее следует пояснить.

Наиболее точное значение координационного числа ионов или числа молекул растворителя в первой сольватной оболочке для подобных расчетов, по-видимому, дает пространственное представление о координации (⁵, ⁷). Имея в виду, что эффективные размеры молекул исследованных растворителей близки к эффективным размерам молекул воды, мы вправе предполагать, что для исследованных анионов координационное число 8, как в водной среде, так и в органическом растворителе.

Однако при переносе анионов Cl^- и $Ag(CN)_2^-$ из воды в органический растворитель не происходит полной замены первой сольватной оболочки. Об этом свидетельствует хотя бы измеренное (по методу Фишера) содержание воды после экстракции в органической фазе, которое составляет в молях воды на 1 моль четвертичного аммониевого соединения в случае хлорида триалкилбензиламмония $4,0 \div 4,5$, в случае дицианоаргента триалкилбензиламмония 1—2.

Поэтому в уравнении (11) под степенью сольватации n следует понимать не координационное число иона, а количество молекул растворителя, заместивших молекулы воды в первой сольватной оболочке. Если координационное число иона в обеих фазах 8, то $n = 8 - n_w$, где n_w — число молекул воды, переходящих с ионом в органический растворитель, которое может быть измерено экспериментально.

Можно предполагать, что в полярных растворителях, благодаря ион-дипольному взаимодействию, степень замещения гидратных молекул воды должна быть выше, чем в неполярных растворителях. Изложенные представления о «пересольватации» ионов при переносе их из одного растворителя в другой подтверждаются экспериментом. Например, константа k_2 , определенная для неполярных растворителей, обуславливает совпадение теоретического и экспериментального значения при $n_{Ag(CN)_2^-} = 5,6$ и $n_{Cl^-} = 2,5$, что несколько меньше соответствующих величин, определенных из константы k_2 для полярных растворителей.

Подстановка в уравнение (12) экспериментального значения n обеспечивает хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных констант обмена $k_2(A/V)$. Это свидетельствует о справедливости уравнений (11) и (12), позволяет количественно оценить значение в экстракционных процессах таких свойств растворителя, как его диэлектрическая проницаемость, полярность и поляризуемость его молекул, а также значение степени замещения гидратных молекул воды в первой сольватной оболочке молекулами растворителя.

Последнее имеет особое значение при изучении вопросов селективности экстракции. Трудности теоретического предсказания и объяснения рядов экстракции ионов в основном связаны с трудностью предсказания n для различных ионов.

Красноярский институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступило
7 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Born, Zs. Phys., 1, 45 (1920). ² J. Bernal, R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 515 (1933). ³ Дж. Бернал, Р. Фаулер, УФН, 14, 586 (1934). ⁴ К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, 27, 81, 26 (1953). ⁵ К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий, Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов, Л., 1968. ⁶ К. П. Мищенко, ЖФХ, 26, 1736 (1952). ⁷ Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, М., 1966, стр. 167.