

УДК 546

ХИМИЯ

Е. А. МАТЕРОВА, академик Б. П. НИКОЛЬСКИЙ, В. В. МУХОВИКОВ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКОМ КАТИОНИТЕ

В последние годы появился особый интерес к жидким ионообменникам, которые являются, с одной стороны, важными экстракционными системами, с другой — основой для жидких ионоселективных электродов (¹⁻⁴).

В настоящем сообщении рассматриваются результаты экспериментального исследования равновесия для систем типа жидкий катионит (Д-2-ЭГФК в хлорбензоле) и водные растворы $\text{HCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{HCl} - \text{SrCl}_2$, $\text{HCl} - \text{BaCl}_2$. Имеющиеся в литературе данные (⁵⁻⁷) по экстракции ионов щелочноземельных металлов Д-2-ЭГФК* получены, как правило, в технологических целях и не могут быть использованы для оценки специфичности жидких мембранных электродов. Реакция обмена изучалась нами для широкого диапазона изменения относительного состава органической фазы (от чистой солевой до чистой водородной формы ионита). Ионная сила водного раствора оставалась постоянной и равной 0,3. Концентрация иона металла в водной фазе практически не изменялась, так как объем водной фазы в наших опытах значительно превышал объем органической фазы. Поскольку переменная концентрация ионов водорода по сравнению с ионами металла очень мала, можно считать, что коэффициенты активности ионов в водной фазе оставались постоянными.

Рассмотрим обмен M^{2+} на H^+ между водным и органическим растворами $\text{MR}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{R}_2 + \text{M}^{2+}$, где R^- — анион фосфорорганической кислоты, M^{2+} — символ ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Выразим закон действующих масс для реакции обмена через концентрации компонентов в органической фазе и активности в водной:

$$K_{\text{и.о}} = C_{\text{H}_2\text{R}_2} C_{\text{M}^{2+}} / C_{\text{MR}_2} a_{\text{H}^+}^2 \quad (1)$$

$K_{\text{и.о}}$ — кажущаяся константа ионного обмена. Из уравнения (1) получаем

$$\lg C_{\text{MR}_2} / C_{\text{H}_2\text{R}_2} = -\lg K_{\text{и.о}} + \lg a_{\text{M}^{2+}} + 2\text{pH} \quad (2)$$

Обозначив левую часть через $\lg y$ и считая в правой сумму первых двух членов постоянной, получим

$$\lg y = \text{const} + 2\text{pH} \quad (3)$$

Экспериментальная проверка уравнения (3) показала, что для всех исследованных систем зависимость $\lg y - \text{pH}$ с большой точностью выра-

* Известно (⁸), что в средах с низкой диэлектрической проницаемостью Д-2-ЭГФК существует в форме димера $K_2 = C_{\text{H}_2\text{R}_2} / C_{\text{HR}}^2 \approx 10^5$.

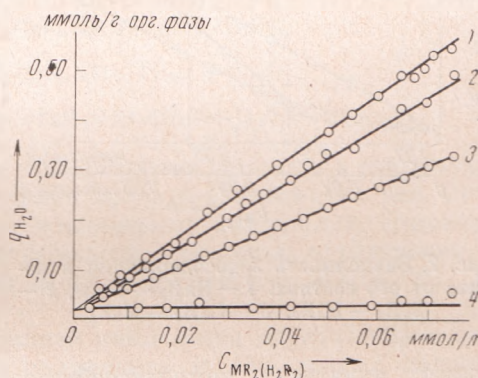


Рис. 1. Зависимость водосодержания в жидком ионите (для солевых и кислотной форм) от концентрации: 1 — BaR_2 , 2 — SrR_2 , 3 — CaR_2 , 4 — H_2R_2

жается прямой. Однако угловой коэффициент экспериментальных прямых равен не двум, как в уравнении 3, а для разных пар обменивающихся ионов составляет

$$\text{Ca}^{2+}-\text{H}^+ = 0,5; \quad \text{Sr}^{2+}-\text{H}^+ = 0,70; \quad \text{Ba}^{2+}-\text{H}^+ = 1,10.$$

Эти результаты указывают на то, что в органической фазе имеются не учтенные в уравнении (2) взаимодействия компонентов, вносящие достаточно ощутимый энергетический вклад в свободную энергию обмена. На основании данных [9] можно предположить, что таким взаимодействием в рассматриваемых системах

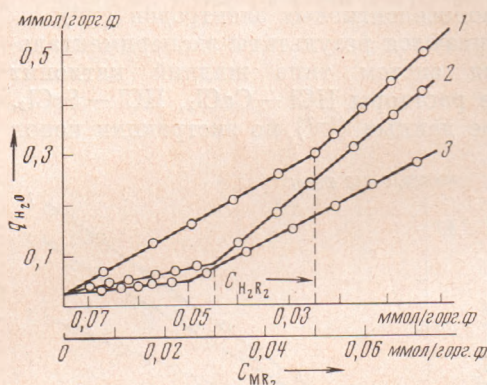


Рис. 2. Зависимость водосодержания в ионите от его состава: 1 — $\text{BaR}_2 - \text{H}_2\text{R}_2$, 2 — $\text{SrR}_2 - \text{H}_2\text{R}_2$, 3 — $\text{CaR}_2 - \text{H}_2\text{R}_2$

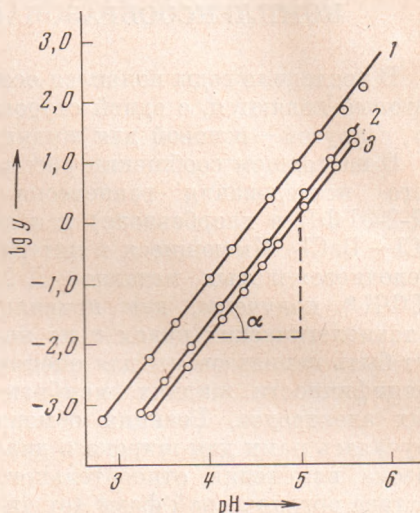


Рис. 3. Зависимость $\lg y$ от pH раствора для процессов обмена: 1 — $\text{Ca}^{2+} - \text{H}^+$, 2 — $\text{Sr}^{2+} - \text{H}^+$, 3 — $\text{Ba}^{2+} - \text{H}^+$

может являться комплексообразование между молекулами органической кислоты H_2R_2 и соли MR_2 . Для доказательства наличия таких комплексов и определения их состава был применен своеобразный метод физико-химического анализа, в котором содержание воды в органической фазе исследуется в зависимости от ее состава.

С этой целью были поставлены четыре серии опытов, в каждой из которых изучалось поглощение воды органической фазой в зависимости от концентрации жидкого ионообменника (растворы MR_2 и H_2R_2 в хлорбензоле). Концентрация ионообменника изменялась в пределах каждой серии от 0 до 0,075 M . Все водные растворы имели постоянную концентрацию, соответствующую ионной силе 0,3. Эти органические растворы приводились в контакт с водными растворами солей (BaCl_2 , SrCl_2 , CaCl_2) или раствором HCl и взбалтывались.

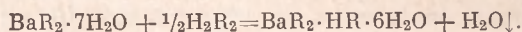
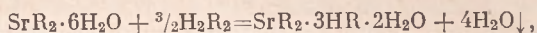
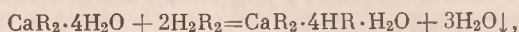
После достижения равновесия водная фаза отделялась от органической и в последней определялась концентрация воды методом Фишера.

Как видно из рис. 1, на котором представлена зависимость водосодержания $q_{\text{H}_2\text{O}}$ ммоль на 1 г орг. фазы от состава органической фазы C_{MR_2} (H_2R_2) ммоль на 1 г орг. фазы, получены прямые, угловые коэффициенты которых дают число молекул H_2O , связанных с молекулой соли ($\text{BaR}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrR}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaR}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Угловой коэффициент прямой для H_2R_2 равен нулю. Следовательно, молекула кислоты в хлорбензоле негидратирована и количество воды в этом растворе определяется растворимостью ее в растворителе.

Помимо взаимодействия солей с водой в смешанных органических растворах кислоты и соли может происходить комплексообразование между этими веществами. Для выяснения этого вопроса были поставлены 3 серии опытов, в которых раствор каждой соли и органической кислоты приво-

дился в равновесие с соответствующим водным раствором, как и в предыдущих опытах. Таким образом, были получены четыре исходных органических раствора (BaR_2 , SrR_2 , CaR_2 , H_2R_2) с концентрацией 0,075 M в каждом. Различные количества исходного органического раствора каждой соли (MR_2) смешивались с раствором кислоты (H_2R_2), при этом концентрации соли и кислоты были различными, но сумма их концентраций была постоянной и равной 0,075 M (изомлярные серии). Из полученных растворов выделялась избыточная вода в виде отдельной фазы.

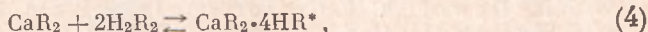
По методу Фишера определялось количество воды, оставшейся в органической фазе. Полученные результаты представлены на рис. 2. Как видно, для каждой исследованной пары зависимость $q_{\text{H}_2\text{O}}$ — C_{MR_2} дает два линейных участка с разными наклонами. Это можно объяснить протеканием в органическом растворе следующих реакций



Стехиометрические соотношения в этих реакциях выбраны в предположении, что координаты точек пересечения прямых (пунктир на рис. 2) соответствуют составу образующихся комплексных соединений. Стехиометрия этих комплексных частиц подтверждена с помощью определения молекулярного веса изопиестическим методом и методом ИТЭК⁽⁹⁾ (см. табл. 1).

Можно отметить, что предложенный нами метод определения состава комплексных частиц может найти применение и для других подобных систем. Метод отличается простотой и универсальностью, поскольку вода в любом случае распределяется в той или иной степени между жидким ионитом и водным раствором.

Запишем внутрифазовую реакцию для одной из систем:



$$K_n = \frac{C_{\text{CaR}_2} \cdot C_{\text{H}_2\text{R}_2}^2}{C_{\text{CaR}_2 \cdot 4\text{HR}}}, \quad (5)$$

где K_n — константа нестойкости комплекса.

Для расчета равновесия с учетом комплексообразования введем два предположения: 1) $K_n \ll 1$, 2) коэффициенты активности всех частиц в органической фазе не зависят от ее состава. Исходя из этих предположений, можно по брутто-концентрациям кислоты и соли в равновесной органической фазе и известному составу комплекса рассчитать равновесные концентрации кислоты, соли и комплекса для любой экспериментальной точки. Разобьем состав органической фазы в соответствии с рис. 2 на две области.

1. До точки пересечения — в органической фазе находится соль и комплекс (кислота H_2R_2 полностью закомплексована).

2. После точки пересечения — в органической фазе находится комплекс и кислота.

* Молекулы воды в соединениях опускаем, так как от их числа не зависит концентрация частиц.

Таблица 1

Комплекс	Расчетный	Метод ИТЭК	Изопиестич. метод
$\text{CaR}_2 \cdot 4\text{HR} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1989	1880	2035
$\text{SrR}_2 \cdot 3\text{HR} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1713	1780	1694
$\text{BaR}_2 \cdot \text{HR} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1209	1265	1296

Решая совместно (2) с (5) получим для первой области

$$\lg C_{\text{CaR}_2}^{1/2}/C_{\text{CaR}_2 \cdot 4\text{HR}}^{1/2} \sqrt{K_{\text{H}}} = -\lg K_{\text{и.о}} + \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH}, \quad (6)$$

для второй области

$$\lg (C_{\text{CaR}_2 \cdot 4\text{HR}}/C_{\text{H}_2\text{R}_2}^0) K_{\text{H}} = -\lg K_{\text{и.о}} + \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + 2\text{pH}. \quad (7)$$

В уравнениях (6) и (7) все величины, кроме K_{H} , известны из опыта, и по точкам для разных областей составов можно оценить величины

$$-\lg K_{\text{H}} (pK_{\text{H}}(\text{CaR}_2 \cdot 4\text{HR})) = 5,14;$$

$$pK_{\text{H}}(\text{SrR}_2 \cdot 3\text{HR}) = 3,36; \quad pK_{\text{H}}(\text{BaR}_2 \cdot \text{HR}) = 4,40.$$

Результаты обработки экспериментальных данных по уравнениям (6) и (7) представлены на рис. 3 в координатах $\lg y - \text{pH}$, где y обозначает левые части уравнений (6) и (7). Из рис. 3 видно, что зависимость $\lg y - \text{pH}$ для всех трех исследованных систем не только линейна, но и дает правильный угловой коэффициент, равный 2, т. е. уравнение типа (3) с учетом в системе комплексообразования вполне соответствует экспериментальным результатам. Это подтверждает сделанные выше допущения в отношении комплексообразования в органической фазе. Органический раствор можно рассматривать как идеально ассоциированный. Полагая $\lg y = 0$ можно определить по уравнениям (6) или (7) константы ионообменного равновесия:

$$\lg K_{\text{Ca}^{2+}-\text{H}^+} = 8,0; \quad \lg K_{\text{Sr}^{2+}-\text{H}^+} = 8,6; \quad \lg K_{\text{Ba}^{2+}-\text{H}^+} = 8,8.$$

Полученные величины констант обмена указывают на высокую селективность органической фазы к ионам водорода (кислоте).

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
15 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. А. Матерова, В. В. Муховиков, Электрохимия, 7, 11, 1741 (1971).
- ² А. Л. Грекович, Е. А. Матерова, Ф. А. Белинская, Электрохимия, 6, 7, 1036 (1970).
- ³ A. Shatka, Anal. Chem., 39, 10, 1056 (1967).
- ⁴ J. W. Ross, Science, 156, 778 (1967).
- ⁵ K. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 8, 1038 (1960).
- ⁶ W. J. McDowell, C. F. Coleman, J. Inorg. and Nucl. Chem., 25, 2, 234 (1963).
- ⁷ W. J. McDowell, C. F. Coleman, J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 4, 1083 (1966).
- ⁸ В. С. Ульянов, Р. А. Свиридова, Радиохимия, 5, 6, 419 (1963).
- ⁹ Новое в методах исследования полимеров. Сборн. переводов под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, М., 1968, стр. 55.