

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН,
Г. Н. ШИВРИН, Л. П. КОЛМАКОВА

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА ИОНООБМЕННОЕ ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Ионообменная экстракция реализуется в случае, когда распределяемый элемент входит в состав иона как в водной, так и в органической фазе. Характерным примером ионообменной экстракции является обмен анионами между четвертичными аммониевыми соединениями (ЧАС), входящими в состав органической фазы, и водными растворами соответствующих солей.

Ионообменное равновесие между фазами описывается уравнением реакции



где z_A и z_B — заряды ионов А и В. Ионы, находящиеся в органической фазе, подчеркнуты.

Нами ранее было показано, что термодинамическая константа такого процесса представляет собой функцию диэлектрической проницаемости органической фазы ϵ , дипольного момента μ и поляризуемости α растворителя или экстрагента, теплоты сублимации растворителя λ ⁽¹⁾.

$$\lg K_0(A/B) = k_1 \frac{1}{\epsilon} + k_2 \mu + k_3 \alpha + k_4 \lambda + k_5, \quad (2)$$

k_1, \dots, k_5 — постоянные величины.

Для случая, когда органическая фаза представлена раствором экстрагента в одном и том же растворителе, $\lambda = \text{const}$. Если учесть также, что выражение $k_3 \alpha$ оказывает при экстракции ЧАС весьма малое влияние на величину $K_0(A/B)$ ^(1, 2), то уравнение (2) значительно упрощится:

$$\lg K_0(A/B) = k_1/\epsilon + k_2 \mu + k_6, \quad (3)$$

где k_6 объединяет все постоянные в данном случае величины.

Следовательно, если исследовать экстракционное равновесие в системе, в которой органическая фаза представлена раствором переменной концентрации четвертичного аммониевого соединения в каком-либо растворителе, то константа обмена двух анионов (например Cl^- и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$) должна зависеть от таких физико-химических свойств органической фазы, как ее диэлектрическая проницаемость и эффективный дипольный момент ЧАС, учитывающий возможную ассоциацию молекул экстрагента и растворителя.

Нами исследовано экстракционное равновесие аниона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ между водной фазой (рН 9) и органической фазой, представлявшей растворы различной концентрации хлорида диметилдодецилбензиламмония (ДМОДБАХ) в деканоле. Выбор системы обусловлен тем, что в растворах ЧАС в высокомолекулярных спиртах возможно взаимодействие между экстрагентом и растворителем ⁽³⁾ и, как результат этого, изменение эффективного дипольного момента ЧАС, а также тем, что в разбавленных водных растворах дицианоаргентат калия практически полностью диссоциирован, причем серебро полностью находится в растворе в виде аниона

$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Кроме того, слабощелочная среда исключает взаимодействие ЧАС с минеральными кислотами, которое могло бы явиться неучтенным фактором.

Диметилгектадецилбензиламмоний-хлорид и деканол были тщательно очищены.

Результаты исследования равновесия анионного обмена в системе ДМОДБАХ — деканол в пределах их взаимной растворимости приведены на рис. 1. Температура системы была $25 \pm 1^\circ \text{C}$. Более точное поддержание температуры было излишне, так как влияние температуры на равновесие не существенно.

Константа обмена $K_0(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ имеет наибольшее значение в весьма разбавленных растворах ДМОДБАХ в деканоле. С повышением в си-

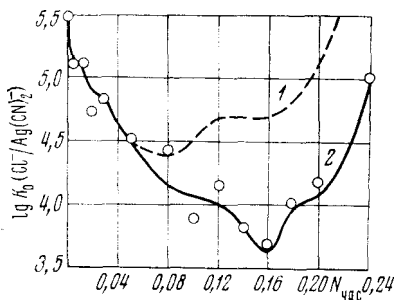


Рис. 1

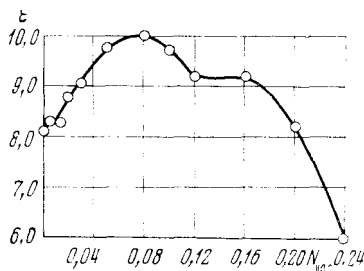


Рис. 2

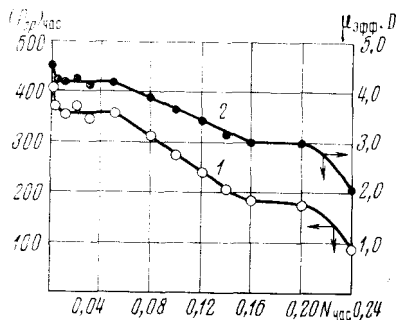


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость константы обмена $K_0(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ от $[\text{ДМОДБАХ}]$ в деканоле. 1 — вычислено по уравнению (5), 2 — по уравнению (3), точки — экспериментальные данные

Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости органической фазы от концентрации ДМОДБАХ в деканоле

Рис. 3. Ориентационная поляризация (1) и эффективный дипольный момент (2) хлорида диметилгектадецилбензиламмония в деканоле

стеме концентрации ДМОДБАХ константа обмена снижается, достигая минимума при $N_{\text{ЧАС}}=0,16$ м.д. Дальнейшее повышение концентрации ДМОДБАХ приводит к резкому повышению константы обмена вплоть до предела растворимости ДМОДБАХ в деканоле.

Изменение диэлектрической проницаемости органической фазы в системе ДМОДБАХ — деканол иллюстрирует рис. 2. Повышение концентрации в растворе ДМОДБАХ до $N_{\text{ЧАС}}=0,08$ м.д. обуславливает возрастание ϵ ; при дальнейшем повышении $N_{\text{ЧАС}}$ диэлектрическая проницаемость снижается.

Об изменении в системе ДМОДБАХ — деканол эффективного дипольного момента ЧАС можно судить по зависимости ориентационной поляризации ЧАС от состава системы (рис. 3, 1). Для $T=298^\circ \text{K}$ эффективный дипольный момент ЧАС можно вычислить по уравнению (4)

$$\mu_{\text{эфф}} = 0,222\sqrt{(P_{\text{ор}})_{\text{ЧАС}}} \quad (4)$$

Определенный таким образом эффективный дипольный момент ЧАС, учитывающий влияние всех видов взаимодействий между молекулами системы (ассоциацию молекул ДМОДБАХ, молекул деканола, сольватацию молекул ДМОДБАХ деканолом и т. п.) приведен на рис. 3, 2.

Как ориентационная поляризация, так и соответствующий ей эффективный дипольный момент ЧАС, в интервале концентраций $N_{\text{ЧАС}} = 0,01-0,05$ остаются практически неизменными. Следовательно, можно ожидать, что для данного состава органической фазы равновесие анионного обмена должно определяться главным образом диэлектрической проницаемостью органической фазы.

$$\lg K_o(A/B) = k_1/\epsilon + \text{const.} \quad (5)$$

Сопоставление экспериментальных значений $K_o(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ и ϵ в этом интервале концентраций $N_{\text{ЧАС}}$ позволяет вычислить величину k_1 и const. Наибольшее совпадение зависимости от состава раствора вычисленной константы обмена и экспериментальной наблюдается при $k_1 = 34,3$ и $\text{const} = 0,97$.

Если действительные уравнения (5) распространить за пределы концентраций $N_{\text{ЧАС}} = 0,01-0,05$, то получится зависимость вычисленной константы обмена от концентрации ДМОДБАХ (на рис. 1, 1). При $N_{\text{ЧАС}} > 0,08$ расхождение вычисленных и экспериментальных констант обмена велико и обусловлено неучетом изменения $\mu_{\text{эфф}}$.

Подстановкой экспериментальных данных в уравнение (3) с учетом найденной величины k_1 находим $k_2 = 0,91$ и $k_3 = -2,84$.

Зависимость константы обмена $K_o(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ от $N_{\text{ЧАС}}$, вычисленная по уравнению (3), дана на рис. 1, 2. Данные эксперимента нанесены точками. Совпадение теоретической зависимости и экспериментальных данных можно считать хорошим.

Совместное влияние ϵ и $\mu_{\text{эфф}}$ обусловило сложную зависимость $K_o(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ от $N_{\text{ЧАС}}$ с четко выраженным минимумом при $N_{\text{ЧАС}} = 0,16$ м. д. В области концентраций ДМОДБАХ ниже $N_{\text{ЧАС}} = 0,01$ происходит постепенное увеличение ориентационной поляризации ЧАС за счет уменьшения ассоциации и увеличения эффективного дипольного момента ЧАС. Это обуславливает резкое увеличение константы обмена особенно при $N_{\text{ЧАС}} < 0,005$.

Таким образом, все изложенное свидетельствует о зависимости анионообменного равновесия от таких физико-химических свойств органической фазы, как диэлектрическая проницаемость и эффективный дипольный момент экстрагента.

Красноярский институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступило
30 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Н. Шиврин, Б. Н. Ласкорин, ДАН, т. 194, № 4, 877 (1970). ² Б. Н. Ласкорин, Г. Н. Шиврин, ДАН, т. 196, № 4, 862 (1971). ³ И. М. Иванов, Л. М. Гиндин, Г. Н. Ефименко, Изв. СО АН СССР, № 14, в. 6, 24 (1973). ⁴ О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский, Справочник по дипольным моментам, М., 1971.