

Член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН, В. В. ЯКШИН,
Б. Н. ШАРАПОВ

ЧЕТЫРЕХПАРАМЕТРОВЫЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТНОГО ТИПА

Известные зависимости экстракционной способности соединений от их строения основаны на представлении о решающей роли в процессах сольватного типа взаимодействия комплекссообразователь — лиганд, определяющего понижение свободной энергии реагирующей системы. В последнее время показано, что одной из лучших моделей описания донорно-акцепторных взаимодействий является межмолекулярная водородная связь (м.в.с.), термодинамические характеристики которой применены для расчетов эффективных констант экстракции (^{1, 2}). Еще большие практические результаты должно принести использование всего аппарата полуэмпирического описания м.в.с., основанного на огромном экспериментальном материале.

Так, обнаруженная изоэнтропийность процессов экстракции, осуществляющихся по донорно-акцепторному механизму (^{3, 4}), позволяет считать уравнения типа Драго — Вэйланда (⁵) применительно к взаимодействию комплекссообразователь — лиганд справедливыми для вычисления не только энтальпии, но и свободной энергии:

$$-\Delta X = C_{k, \Delta X} C_B + E_{k, \Delta X} E_B, \quad (1)$$

где ΔX — энтальпия ΔH или свободная энергия ΔG процесса экстракции, ккал·моль⁻¹; $C_{k, \Delta X}$, $E_{k, \Delta X}$ — вклады комплекссообразователя (экстрагируемого соединения) в величину термодинамической характеристики ΔX ; C_B , E_B — факторы экстрагента, тождественные принятым в (⁵).

Рассмотрение термодинамических характеристик м.в.с. нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС) с фенолом (⁶) и водой (⁷) дает возможность рассчитать параметры C_B и E_B экстрагентов названного класса. Для определения неизвестных значений C_A и E_A воды, которые должны быть подставлены в (1) вместо $C_{k, \Delta X}$ и $E_{k, \Delta X}$ соответственно, использованы независимые результаты по энергии гидратации достаточно представительного ряда веществ (¹), величины C_B и E_B которых известны (⁸). Усредняя решения систем из двух уравнений вида (1) (всего по данным, приведенным в (¹), решено 45 таких систем), получаем: $C_A(\text{H}_2\text{O}) = 0,442 \pm 0,172$; $E_A(\text{H}_2\text{O}) = 2,09 \pm 0,54$. Теперь совместное решение (1) для каждого из изученных (^{6, 7}) НФОС, где в левой части — энтальпии взаимодействия с H_2O и $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (причем, ΔH^0 м.в.с. НФОС с фенолом рассчитаны по уравнению $-\Delta H^0 = 0,011 \Delta \nu_{\text{OH}} + 2,79$, как того требует (⁹)), приводит к искомым значениям C_B и E_B (табл. 1). Если отношение C_B/E_B может характеризовать «жесткость» соединения, то самым мягким из оснований табл. 1 является $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{PO}$ (максимальная величина C_B/E_B), а вода ($C_A/E_A = 0,212$) представляется более «мягкой» кислотой, чем фенол.

Сравнение полученных C_B и E_B с литературными данными возможно только для одного представителя класса НФОС — гексаметиламида фосфорной кислоты, параметры которого $C_B = 1,33$ и $E_B = 1,73$ (⁹) значительно отличаются от приводимых в табл. 1. Однако авторы отдельных работ указывают различные значения C_A , E_A , C_B , E_B одних и тех же соединений, кор-

Таблица 1

Факторы C_B и E_B нейтральных фосфорорганических соединений (НФОС)

НФОС	C_B	E_B	$\frac{C_B}{E_B}$	НФОС	C_B	E_B	$\frac{C_B}{E_B}$
$(CH_3O)_3PO$	4,40	0,98	4,480	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ P(O)N(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ CH_3O \\ \diagup \\ C_4H_9 \end{array}$	3,59	1,25	2,872
$(C_4H_9O)_3PO$	3,55	1,12	3,170	$\begin{array}{c} CH_3O \\ \diagup \\ P(O)N(C_4H_9)_2 \\ \diagdown \\ C_4H_9 \end{array}$	5,34	1,07	4,990
$(C_4H_9O-изо)_3PO$	2,90	1,20	2,417	C_4H_9O	2,38	1,70	1,400
$(C_5H_{11}O-изо)_3PO$	3,77	1,12	3,366	$(C_4H_9)_2P(O)NHC_4H_9$	3,91	1,52	2,572
$(C_4H_9S)_3PO$	2,44	1,20	2,033	$C_4H_9P(O)(NHC_4H_9)_2$	7,21	1,25	5,768
$(CH_3O)_2P(O)CH_3$	3,77	1,12	3,366	$C_4H_9OP(O)(NHC_4H_9)_2$	2,81	1,61	1,745
$(C_4H_9O)_2P(O)C_4H_9$	4,03	1,20	3,358	$(C_4H_9O)_2P(O)NH_2$	5,08	0,98	5,184
$CH_3OP(O)(CH_3)_2$	5,79	1,07	5,411	$(C_4H_9O)_2P(O)NHCH_3$	3,56	1,16	3,069
$C_4H_9OP(O)(C_4H_9)_2$	5,18	1,25	4,144	$(C_4H_9O)_2P(O)NHC_4H_9$	3,58	1,20	2,983
$(CH_3)_3PO$	6,49	1,12	5,795	$(C_4H_9O)_2P(O)NHC_4H_9-втор$	3,56	1,16	3,069
$(C_4H_9)_3PO$	5,87	1,29	4,550	$(C_4H_9O)_2P(O)NHC_4H_9-трет$	4,84	0,94	5,149
$(CH_3O)_2P(O)N(CH_3)_2$	4,01	1,16	3,457	$(C_4H_9O)_2P(O)NHC_4H_9-цикло$	5,05	0,89	5,674
$(C_4H_9O)_2P(O)N(C_4H_9)_2$	3,80	1,20	3,167	$(C_4H_9O)_2P(O)NHC_4H_9-25$	4,80	0,98	4,959
$(C_4H_9O)_2P(O)N(C_4H_9-изо)_2$	3,35	1,20	2,792	$(C_6H_{13}O)_2P(O)NHC_4H_9$	5,54	0,98	5,653
$(C_4H_9O)_2P(O)N(C_4H_9-втор)_2$	3,55	1,12	3,170	$(C_8H_{17}O)_2P(O)NHC_4H_9$	4,01	1,16	3,457
$(C_4H_9O)_2P(O)N(C_6H_{11}-цикло)_2$	5,08	0,98	5,184	$(C_8H_{17}O-втор)_2P(O)NHC_4H_9$	4,02	1,03	4,291
$CH_3OP(O)[N(CH_3)_2]_2$	4,06	1,29	3,147	$(2\Theta\Gamma)_2P(O)NHC_4H_9^*$	4,04	1,25	3,232
$C_4H_9OP(O)[N(CH_3)_2]_2$	4,28	1,29	3,318				
$(CH_3)_2P(O)N(CH_3)_2$	5,82	1,16	5,017				
$(C_4H_9)_2P(O)N(C_4H_9)_2$	5,40	1,25	4,320				
$CH_3P(O)[N(CH_3)_2]_2$	4,53	1,34	3,380				
$C_4H_9P(O)[N(CH_3)_2]_2$	4,95	1,25	3,960				
$[N(CH_3)_2]_3PO$	8,90	0,89	10,000				
$[N(C_4H_9)_2]_3PO$	5,79	1,07	5,411				
$N(C_6H_{13})_3PO$	4,07	1,34	3,037				

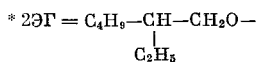


Таблица 2

Сравнение значений энтальпий ЭДА-комплексов, ккал·моль⁻¹

Акцептор	C_A	E_A	Донор	C_B	E_B	Нам расчет	Расчет (*)	Экспе- римент	Раствори- тель
J_2	1	1 (*)	$(C_4H_9O)_3PO$	3,55	1,12	4,7		2,9 (*)	CCl_4
$SbCl_5$	5,13 (*)	7,38 (*)	$(CH_3O)_3PO$	4,40	0,982	29,8		23,0 (*)	CH_2Cl_2
$Al(CH_3)_3$	1,43 (*)	16,9 (*)	$(CH_3O)_2PO$	4,40	0,982	22,9		25,6 (*)	C_6H_6
			$(CH_3)_3PO$	6,49	1,12	28,2		32,0 (*)	C_6H_6
			$[(CH_3)_2N]_3PO$	8,90	0,89	27,7		32,1 (*)	C_6H_6
FC_6H_4OH	0,446 (*)	4,17 (*)	$[(CH_3)_2N]_2PO$	8,90	0,89	7,7	7,8	8,0 (*)	CCl_4
CF_3CH_2OH	0,434 (*)	4,00 (*)	$[(CH_3)_2N]_2PO$	8,90	0,89	7,4	7,5	7,7 (*)	CCl_4
$(CF_3)_2CH_2OH$	0,509 (*)	5,56 (*)	$[(CH_3)_2N]_2PO$	8,90	0,89	9,5	10,3	9,9 (*)	CCl_4
$(CH_3)_3SnCl$	0,60 (*)	6,25 (*)	$[(CH_3)_2N]_2PO$	8,90	0,89	10,9	11,6	10,1 (*)	CCl_4
$CHCl_3$	0,1 (*)	5,11 (*)	$[(CH_3)_2N]_3PO$	8,90	0,89	5,4	(10,0) *		
							(5,9) **	5,9 (*)	CCl_4

* При $C_A = 0,0296$; $E_A = 5,76$ (*).** При $C_A = 0,150$; $E_A = 3,31$ (*).

ректируя их в соответствии с экспериментом. Например, один из двух стандартных электроноакцепторов, положенных в основу уравнения (1), — фенол имеет $C_A = 0,442$, $E_A = 4,33$ (*) и $C_A = 0,574$, $E_A = 4,70$ (*). Учитывая возможность дальнейших изменений C_A и E_A и использование растворителей, отличных от CCl_4 , совпадение энтальпий электронодонорно-акцепторных комплексов, вычисленных в настоящей работе и полученных экспериментально (табл. 2), следует признать удовлетворительным.

В табл. 3 приведены результаты решения n систем уравнений (1), составленных для случаев экстракции НФОС HNO_3 (в CCl_4 (*), хлороформе (*), керосине (*)), $UO_2(NO_3)_2$ (в CCl_4 (*), бензоле (*)), хлороформе (*), керосине (*)) и $HTlCl_4$ (12) в CCl_4 . Значения E_B и C_B НФОС взяты из табл. 1.

Введенные величины $C_{k, \Delta X}$ и $E_{k, \Delta X}$ следует рассматривать как эффективные значения, характеризующие экстрагируемое вещество в результате суммы всех взаимодействий, сопровождающих процесс экстракции (т. е.

Таблица 3

Параметры C_k и E_k некоторых экстрагируемых соединений

№	Экстрагируемое соединение	Рассчитываемый параметр $-\Delta H$	$C_k, \Delta X \pm \sigma$	$E_k, \Delta X \pm \sigma$	C/E	n	Растворитель
1	$UO_2(NO_3)_2$	ΔH	$2,56 \pm 0,82$	$-3,41 \pm 3,52$	$-0,751$	5	CCl_4
2	$UO_2(NO_3)_2$	ΔH	$2,79 \pm 0,47$	$-3,87 \pm 1,94$	$-0,721$	3	Керосин
3	HNO_3	ΔH	$1,16 \pm 0,59$	$-4,44 \pm 2,55$	$-0,261$	5	CCl_4
4	HNO_3	ΔH	$0,42 \pm 0,17$	$-0,55 \pm 0,98$	$-0,764$	2	Керосин
5	$UO_3(NO_3)_2$	ΔG_{298°	$2,66 \pm 0,70$	$-7,95 \pm 3,06$	$-0,334$	9	$CHCl_3$
6	HNO_3	ΔG_{298°	$0,61 \pm 0,20$	$-3,09 \pm 0,79$	$-0,197$	5	$CHCl_3$
7	$UO_2(NO_3)_2$	ΔG_{298°	$4,02 \pm 0,83$	$-9,79 \pm 3,51$	$-0,411$	5	C_6H_6
8	$UO_2(NO_3)_2$	ΔG_{298°	$2,99 \pm 0,88$	$-6,81 \pm 3,73$	$-0,439$	5	CCl_4
9	$HTiCl_4$	ΔG_{298°	$1,68 \pm 0,42$	$-3,38 \pm 2,05$	$-0,497$	5	CCl_4
10	$UO_2(NO_3)_2$	ΔG_{298°	$2,70 \pm 0,83$	$-5,88 \pm 2,55$	$-0,459$	2	Керосин
11	HNO_3	ΔG_{298°	$1,35 \pm 0,97$	$-4,87 \pm 3,22$	$-0,277$	2	Керосин

Примечание. n — число систем из двух уравнений вида (1), решенных для получения $C_k, \Delta X$ и $E_k, \Delta X$, σ — среднее квадратичное отклонение.

Таблица 4

Уравнения $y = a_0 + a_1 x$, связывающие экспериментальные и рассчитанные по (1) значения термодинамических характеристик процессов экстракции

№	Экстрагируемое соединение	x экспер.	y расч.	a_0	a_1	r	s	Растворитель
1	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	1,08	0,86	0,96	0,88	CCl_4
2	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta H$	$-\Delta H$	0,56	0,93	0,99	0,43	Керосин
3	HNO_3	$-\Delta H$	$-\Delta H$	-0,16	0,71	0,95	0,32	CCl_4
4	HNO_3	$-\Delta H$	$-\Delta H$	0,35	0,69	0,91	0,22	Керосин
5	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,00	0,98	0,99	0,68	C_6H_6
6	HNO_3	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,13	1,03	0,98	0,15	$CHCl_3$
7	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,32	0,86	0,97	0,77	$CHCl_3$
8	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,24	0,93	0,97	0,77	CCl_4
9	$HTiCl_4$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,44	0,90	0,98	0,56	CCl_4
10	$UO_2(NO_3)_2$	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,45	0,90	0,98	0,56	Керосин
11	HNO_3	$-\Delta G_{298^\circ}$	$-\Delta G_{298^\circ}$	0,32	1,45	0,95	0,37	Керосин

Примечание. r — коэффициент корреляции, s — стандартное отклонение.

взаимодействий комплекссообразователь — лиганд, комплекссообразователь — растворитель, комплекссообразователь — вода, лиганд — растворитель, лиганд — вода и др.). Корреляционные параметры уравнений, связывающих экспериментальные и рассчитанные по (1) с применением найденных $C_k, \Delta X$ и $E_k, \Delta X$ значения, удовлетворительны (табл. 4) и подтверждают принципиальную возможность использования (1) для количественного описания экстракционных равновесий.

Естественно, что значения $C_k, \Delta X$ и $E_k, \Delta X$ определяются характером растворителя, в котором изучаются экстракционные равновесия. Не задаваясь целью обсуждать вопрос влияния растворителя на ход реакций донорно-акцепторного типа и свойства образующихся комплексов, отметим, что существующее положение отличается большими трудностями не столько экспериментального, сколько теоретического характера. Даже наиболее успешная теория Онзагера о реактивном поле, действующем на молекулу со стороны окружающих и поляризованных ею соседей, несмотря на значительные усовершенствования (типа формулы Кирквуда — Бауэра — Мага), все же содержит опытные параметры для объяснения и.к. спектров объектов с м.в.с. при переходе от газообразной среды к раствору. Очевидно, что до решения общей проблемы выявления механизмов взаимодействия между растворителем и растворенным веществом, необходимо полное ис-

пользовать результаты эмпирического описания. К таким результатам можно отнести понижение жесткости уранилнитрата C_h/E_h (табл. 3) при экстракции различными растворителями в ряду: керосин > четыреххлористый углерод > бензол > хлороформ.

Ограниченность экспериментального материала не позволяет сделать окончательный вывод о применимости четырехпараметровых уравнений для описания любых экстракционных систем, как это имеет место для процессов образования м.в.с. Однако с уверенностью можно сказать, что используя литературные значения C_v и E_v для наиболее важных с практической и теоретической точек зрения фосфорорганических экстрагентов, можно надежно рассчитать целый ряд неизвестных термодинамических параметров экстракции этими производными кислот и солей металлов, рассмотренных в данной работе.

Поступило
24 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Карякин, Г. А. Кривенцова, Состояние воды в органических и неорганических соединениях, М., «Наука», 1973. ² B. N. Laskorin, V. V. Yakshin, B. N. Shagarov, Proc. Intern. Solvent Extraction Conf., v. 1, Lion, 1974, p. 63. ³ Е. П. Бучин, Р. П. Клышевич, А. И. Зарубин, Радиохимия, т. 17, 38 (1975). ⁴ Е. В. Комаров, Л. Б. Шпунт, В сб.: Химия и термодинамика растворов, в. 3, Л., Изд-во ЛГУ, 1973. ⁵ R. S. Drago, B. V. Wayland, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 3571 (1965). ⁶ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 218, 871 (1974). ⁷ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Б. Н. Шарапов, ДАН, т. 218, 1140 (1974). ⁸ R. S. Drago, G. G. Vogel, T. E. Needham, J. Am. Chem. Soc., v. 93, 6014 (1971). ⁹ Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, Донорно-акцепторная связь, М., «Химия», 1973. ¹⁰ Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин и др., Матер. Всесоюзн. конф. по исслед. строения органических соедин. физич. методами, Казань, 1971. ¹¹ Экстракция неорганических веществ, А. В. Николаев (ред.), Новосибирск, «Наука», 1970, ¹² С. П. Храпенко, Л. К. Чучалин и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, т. 14, 3 (1972).