

УДК 66.061.5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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

ВЛИЯНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕВОДНОЙ ФАЗЫ НА ЭКСТРАКЦИЮ АНИОНОВ ХЛОРИДОМ ТРИАЛКИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ

Соли четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) часто применяют в качестве экстрагентов в процессе анионообменной жидкостной экстракции (^{1, 2}). Анионообменный характер экстракции обусловлен высокой степенью диссоциации ЧАС в воде (³) и органических растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

В табл. 1 приведена скорректированная эквивалентная электропроводность солей триалкилбензиламмония $[R_3CH_2C_6H_5N]An$ ($R=C_nH_{2n+1}$, где $n=8$) в различных неводных растворителях. Скорректированная эквивалентная электропроводность (λ^*) учитывает различие в динамической вязкости (η) и диэлектрической проницаемости (ϵ) различных растворителей.

$$\lambda^* = \frac{x}{C} \left(\frac{\eta}{\epsilon^{1/2}} \right) = \lambda \left(\frac{\eta}{\epsilon^{1/2}} \right), \quad (1)$$

где x — удельная электропроводность, C — концентрация ЧАС в неводном растворе. Для сравнения в табл. 1 приведены справочные данные по эквивалентной электропроводности NaCl в воде (³).

Таблица 1

Скорректированная эквивалентная электропроводность солей триалкилбензиламмония (C_8) в неводных растворителях

Растворитель	ϵ растворителя	$\lambda \cdot 10^{10}$ нсек/ом·г-экв при концентрации, г-мол/дм ³			
		0,05	0,1	0,5	1,0
[R ₃ CH ₂ C ₆ H ₅ N]Cl					
Деканол	8,1	29,3	40,4	193	315
Пропанол	23	138	100	120	80,7
Бензол	2,27	—	0,82	13,3	64,7
Нитробензол	34,8	—	18,0	22,0	22,3
CCl ₄	2,23	—	—	130,3	166
[R ₃ CH ₂ C ₆ H ₅ N]Ag(CN) ₂					
Деканол	8,1	67,7	65,5	317,6	693
Пропанол	23	90,0	46,6	28,7	41,4
Бензол	2,27	1,09	3,89	15,0	23,4
Нитробензол	34,8	48,0	38,6	13,8	29,6
CCl ₄	2,23	—	—	192,9	266,0
NaCl					
Вода	78,25	497	483	—	—

Приведенные данные свидетельствуют о высокой степени диссоциации солей триалкилбензиламмония даже в средах с весьма низкой диэлектрической проницаемостью. В результате в таких растворителях, как бензол ($\epsilon=2,27$), четыреххлористый углерод ($\epsilon=2,23$), деканол ($\epsilon=8,1$), скорректированная эквивалентная электропроводность солей триалкилбензиламмония соизмерима с скорректированной эквивалентной электропроводностью NaCl в водных растворах.

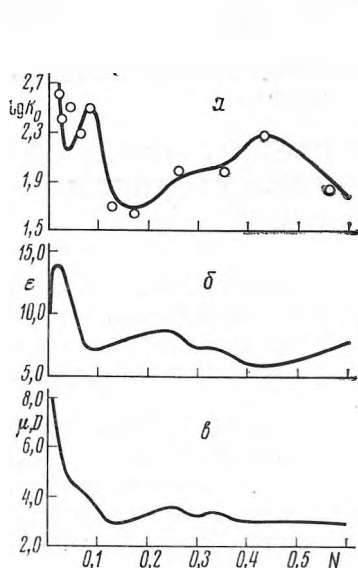


Рис. 1

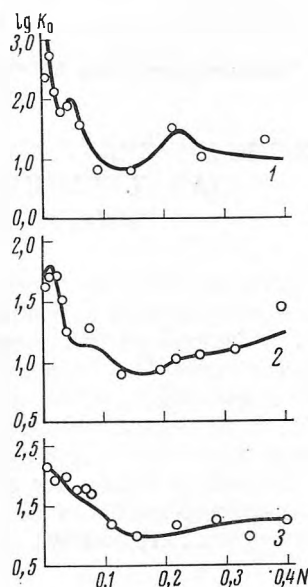


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость константы обмена $K_0(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ (а) диэлектрической проницаемости (б), дипольного момента (в) от концентрации ТАБАХ в деканоле (точки — экспериментальные данные, линия — вычислено по уравнению (3))

Рис. 2. Зависимость константы обмена $K_0(\text{Cl}^-/\text{Ag}(\text{CN})_2^-)$ от концентрации ТАБАХ в различных растворителях (точки — экспериментальные данные, линия — вычислено по уравнению (3)): 1 — бензол, 2 — пропанол, 3 — нитробензол

Следовательно, анионный обмен между водной и органической фазой при экстракции ЧАС можно представить как равновесие (ионы в органической фазе подчеркнуты)



Подобные системы рассмотрены нами ранее. В работах (⁴, ⁵) показано, что равновесие анионного обмена зависит от диэлектрических свойств органической фазы.

$$\lg K_0 = k_1 \frac{1}{\epsilon} + k_2 \mu + k_3, \quad (3)$$

где K_0 — константа равновесия анионообменной экстракции (константа обмена), ϵ — диэлектрическая проницаемость органической фазы, μ — эффективный дипольный момент ЧАС в органической фазе, определяемый по уравнению (при 25° С)

$$\mu = 0,222 \sqrt{P_{\text{ор}}},$$

k_1 , k_2 , k_3 — постоянные для каждой экстракционной системы величины.

Если органическая фаза представляет собой бинарный раствор ЧАС в каком-либо неводном растворителе, то изменение концентрации ЧАС обуславливает изменение диэлектрической проницаемости неводного раствора. Кроме того, в системах, в которых образуются устойчивые соль-

ваты ЧАС с молекулами растворителя, эффективный дипольный момент ЧАС существенно зависит от концентрации ЧАС.

Нами было показано (⁶), что уравнение (3) удовлетворительно описывает зависимость константы обмена от диэлектрических свойств органической фазы при экстракции аниона $\text{Ag}(\text{CN})_2$ раствором чистого индивидуального хлорида диметилоктадецилбензиламмония в чистом деканоле.

Ниже приводятся результаты исследования зависимости экстракционного равновесия от диэлектрических свойств органической фазы для технических продуктов.

В качестве экстрагируемого вещества был взят дицианоаргентат калия, который в разбавленном водном растворе диссоциирует с образованием только аниона $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Слабощелочная среда (рН 9) исключала возможность экстракции $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ по другим кроме анионообменного механизмов. Органическая фаза представляла бинарный раствор технического триалкилбензиламмоний-хлорида (ТАБАХ) в неводном растворителе.

На рис. 1 приведены экспериментальные зависимости диэлектрической проницаемости растворов дицианоаргентата технического триалкилбензиламмония в деканоле от мольной доли ЧАС, а также зависимость эффективного дипольного момента ЧАС от его мольной доли. С помощью уравнения (3) рассчитаны теоретические значения величины константы обмена K_0 . Наилучшие совпадения экспериментальных значений K_0 и вычисленной зависимости получено при $k_1=12,5$, $k_2=0,5$ и $k_3=-1,33$ (рис. 1а).

Имея в виду, что теоретическое значение коэффициента

$$k_1 = \frac{2,3e^2}{2kT} \left(\frac{1}{r_{\text{Cl}^-} + 2r_p} - \frac{1}{r_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} + 2r_p} \right) = 644,2 \left(\frac{1}{1,86 + 2r_p} - \frac{1}{2,59 + 2r_p} \right),$$

где r_p — радиус молекулы растворителя, Å, находим, что значение $k_1=12,5$ соответствует $r_p=2,0$ Å. Теоретическое значение коэффициента k_2

$$k_2 = \frac{2,3e}{kT} \left[\frac{n_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{(r_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} - \beta)^2} - \frac{n_{\text{Cl}^-}}{(r_{\text{Cl}^-} - \beta)^2} \right] = 268 \left[\frac{n_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}}{(2,59 - \beta)^2} - \frac{n_{\text{Cl}^-}}{(1,86 - \beta)^2} \right],$$

где n — степень дегидратации иона при переходе его из водной фазы в органическую; r_p — эффективный радиус молекулы растворителя, учитывающий ее несимметричность. При значении $n_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-}=6,25$, $n_{\text{Cl}^-}=4,0$ величина $k_2=0,5$ соответствует $\beta \approx 1,4$ Å.

Оба значения размеров молекулы деканола, полученные из уравнения Борна ($r_p=2,0$ Å) и из ион-дипольного взаимодействия в системе анион — молекула деканола ($\beta=1,4$ Å) близки к ожидаемому.

Подобные же исследования и расчеты для растворов солей технического триалкилбензиламмония в других растворителях (бензол, пропанол, нитробензол, четыреххлористый углерод) также привели к удовлетворительному совпадению экспериментальных констант экстракции $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ с вычисленной по уравнению (3) зависимости (рис. 2).

Величины коэффициентов в уравнении (3), обеспечивающие наибольшее совпадение расчетной зависимости и экспериментальных данных, приведены в табл. 2.

Таким образом, совместный учет влияния на экстракцию анионов техническими ЧАС таких диэлектрических свойств органической фазы, как диэлектрическая проницаемость и эффективный дипольный момент ЧАС,

Таблица 2

Величины коэффициентов в уравнении (3) для различных растворителей

Растворитель	k_1	k_2	k_3
Деканол	12,5	0,5	-1,33
Бензол	12,5	0,05	-0,24
Пропанол	13,0	0,3	-0,55
Нитробензол	80,0	0,24	-1,16
CCl_4	12,5	0,5	-2,15

позволяет с удовлетворительной точностью описать зависимость константы экстракции от концентрации ЧАС в различных неводных растворителях, что может быть положено в основу математического моделирования процесса жидкостной экстракции.

Поступило
17 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Шмидт, Экстракция аминами, М., Атомиздат, 1970. ² И. А. Стригин, А. В. Николаев, Журн. Всесоюзн. химич. общ. им. Д. И. Менделеева, т. 15, в. 4 (1970).
³ К. П. Мищенко, А. А. Равдель, Краткий справочник физико-химических величин, «Химия», 1974. ⁴ Г. Н. Шиврин, Б. Н. Ласкорин, ДАН, т. 194, № 4, 877 (1970).
⁵ Б. Н. Ласкорин, Г. Н. Шиврин, ДАН, т. 196, № 4, 862 (1971). ⁶ Б. Н. Ласкорин, Г. М. Шиврин, Л. П. Колмакова, ДАН, т. 218, № 2, 403 (1974).