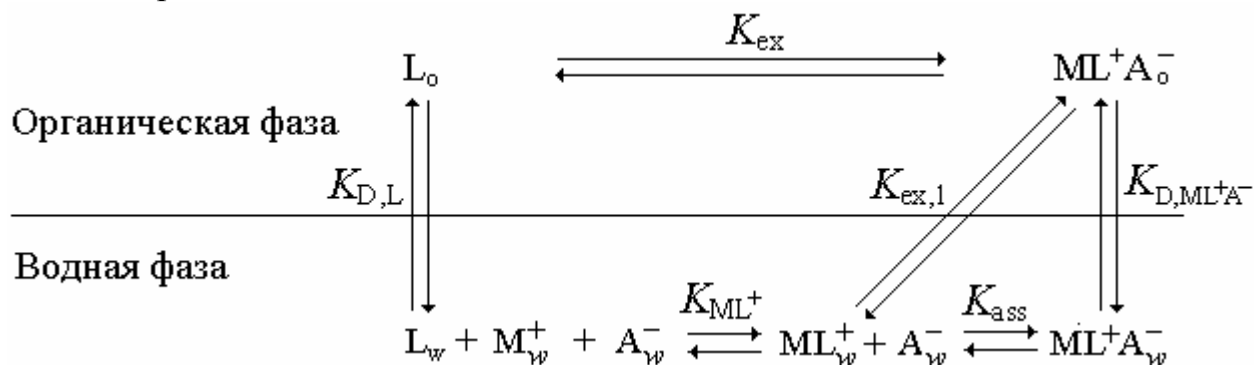


ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ЖИДКОСТНУЮ ЭКСТРАКЦИЮ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ КРАУН-ЭФИРАМИ

Донец С. С., Бондарев Н. В.

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
donets1988@rambler.ru

Процесс экстракции в системе рассматривается как процесс образования ионных пар:



Выражения для константы экстракции K_{ex} равновесного процесса



имеют вид

$$K_{ex} = \frac{[LM^+A^-]_o}{[M^+]_w [A^-]_w [L]_o} = K_{D,L}^{-1} \cdot K_{LM^+}^{(w)} \cdot K_{ass,LM^+A^-}^{(w)} \cdot K_{D,LM^+A^-}; K_{ex} = K_{D,L}^{-1} \cdot K_{LM^+}^{(w)} \cdot K_{ex,1} \quad (1)$$

где $K_{D,L}$ – константа распределения краун-эфира (L) между водной (w) и органической (o) фазами; $K_{LM^+}^{(w)}$ – константа устойчивости комплекса краун-эфира с катионом в водной фазе; $K_{ass,LM^+A^-}^{(w)}$ – константа образования ионной пары LM^+A^- в водном растворе; K_{D,LM^+A^-} – константа распределения ионной пары LM^+A^- между несмешивающимися фазами; $K_{ex,1}$ – константа образования ионной пары LM^+A^- в органической фазе.

Уравнения справедливы для количественного описания экстракционных процессов, когда между водной и органической фазой распределяются краун-эфир (лиганд, L) и ионная пара (LM^+A^-), содержащая комплексный катион (LM^+). Катионы M^+ и анионы A^- в органическую фазу не переходят.

Из условий материального баланса по катиону и лиганду вытекает:

$$[M^+]_w = \frac{C^0_{M^+} - [LM^+A^-]_o \left(1 + 1/K_{D,LM^+A^-} \right)}{1 + \left(K_{LM^+}^{(w)} / K_{D,L} \right) [L]_o}, \quad [L]_o = \frac{[M^+]_w - C^0_{M^+} + C^0_L}{1 + 1/K_{D,L}}, \quad (2)$$

где $C^0_{M^+}$ и C^0_L – начальные концентрации соли и краун-эфира; $[]$ – равновесные концентрации частиц.

В случае невысокой экстрагируемости солей металлов краун-эфирами в органическую фазу равновесную концентрация ионных пар в органической фазе $[LM^+A^-]_o$ оценивали по уравнению (3)[1]:

$$[LM^+A^-]_o \cong \frac{K_{ex} (C_{M^+}^o)^2 C_L^o}{1 + 1/K_{D,L}}. \quad (3)$$

Коэффициент распределения катиона металла между водной и органической фазами равен

$$D_{M^+} = \frac{[LM^+A^-]_o}{[M^+]_w + [LM^+]_w + [LM^+A^-]_w} = \left(\frac{1 + K_{D,L}^{-1}}{K_{ex} \cdot C_{M^+}^o \cdot C_L^o} - 1 \right)^{-1}. \quad (4)$$

Степень извлечения катионов краун-эфирами из водного раствора рассчитывали по соотношению $E = \frac{[LM^+A^-]_o}{C_{M^+,w}^o} \cdot 100\% = \frac{D_{M^+}}{D_{M^+} + 1} \cdot 100\%$.

Показано влияние малых добавок органического растворителя на эффективность экстракции катионов металлов краун-эфирами.

Рассмотрены теоретические аспекты подавления экстракции одного катиона другим при их совместном извлечении краун-эфирами из водных растворов. С увеличением концентрации катиона M_1^+ в водной фазе увеличивается равновесная концентрация ионных пар $[LM_1^+A^-]_o$ в органической фазе и следует ожидать уменьшения коэффициента распределения катиона M^+ между водной и органической фазами (подавление экстракции M^+ катионом M_1^+ при их совместном извлечении краун-эфирами), что подтверждено экспериментальными исследованиями экстракции натрия-22 15-краун-5 эфиром в дихлорэтано и цезия-137 эфиром 18-краун-6 в дихлорэтано в присутствии солей щелочных металлов [2].

Рассмотрены результаты работ [3] по исследованию возможности применения гидрофильной ионной жидкости – тетрафторобората N-бутил-4-метилпиридиния – для экстракции ионов металлов с дициклогексил-18-краун-6 при использовании в качестве высаливателя сульфата магния, обеспечивающего образование двух несмешивающихся фаз в системе ионная жидкость–вода.

[1] Iwachido T., Sadakane A., Tōei K. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1978. –Vol. 51, № 2. – P. 629-630.

[2] Абрамов А.А. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2000. –Т.41, №1. – С. 3-15.

[3] Джигайло Д.И., Смирнова С.В., Торочешникова И.И., Вендило А.Г., Попов К.И., Плетнев И.В. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2009. –Т.50, №3. – С. 164-169.