

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТЕТРАФТОРОБОРАТ - АНИОНОВ

РУКОВОДИТЕЛЬ:

ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК,
ПРОФЕССОР

ГУЛЕВИЧ А.Л.

- МАГИСТРАНТКА:
- СТУДЕНТКА 6-ГО КУРСА
- ТРОФИМЕНКО ЕЛЕНА
ЕВГЕНЬЕВНА



Цель – исследовать влияние:

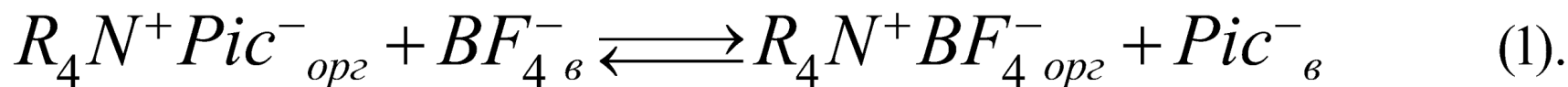
- природы катиона высшей ЧАС;
 - органического растворителя;
 - сольватирующих добавок;
- на экстрагируемость комплексных тетрафтороборат-анионов.

Экстракционная система:

$$\frac{1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-2} \text{ М } THOДА^+ Pic^- + X \text{ мл орг.растворителя} + Y \text{ мл толуола}}{10 \text{ мл } 0,050 \text{ М } NaBF_4},$$

где $X = 0, 1, 2, 4, 9$;

$Y = 9, 8, 7, 5, 0$ ($X+Y = 9$ мл).



$$K_{Pic^-}^{BF_4^-} = \frac{[Pic^-]^2}{(C_{0,R_4N^+Pic^-} - [Pic^-])(C_{0,BF_4^-} - [Pic^-])} \quad (2).$$

$$[Pic^-] = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (3).$$

Таблица 1

Логарифмы концентрационных констант обмена ряда неорганических и металлокомплексных анионов на хлорид- и пикрат-анионы.

Экстрагент-толуольный раствор ТНОДА

Анион	$\lg K_{Cl^-}^{An^-}$	$\lg K_{Pic^-}^{An^-}$	Анион	$\lg K_{Cl^-}^{An^-}$	$\lg K_{Pic^-}^{An^-}$
F ⁻	-3,25	-11,45	ClO ₄ ⁻	5,30	-2,90
OH ⁻	-2,80	-11,00	Ag(CN) ₂ ⁻	4,50	-3,70
HCO ₃ ⁻	-2,00	-10,20	BiCl ₄ ⁻	5,30	-2,90
Cl ⁻	0,00	-8,20	HgCl ₃ ⁻	6,30	-1,90
CN ⁻	0,20	-8,00	BiBr ₄ ⁻	8,70	0,50
BF ₄ ⁻	4,05±0,05	-4,15±0,05	AuCl ₄ ⁻	9,20	1,00

Таблица 2

Логарифмы концентрационных констант обмена
тетрафтороборат-анионов на пикрат-анионы для различных ЧАС.

Растворитель-толуол.

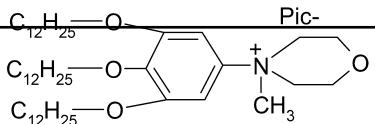
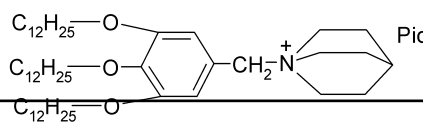
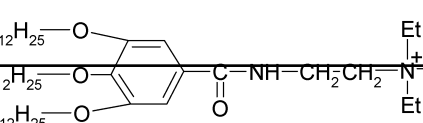
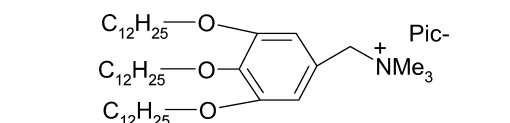
Структурная формула ЧАС	$C_{0,ЧАС}, M$	$K_{Pic^-}^{BF_4^-}$	$\lg K_{Pic^-}^{BF_4^-}$
$(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}N^+ Pic^-$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(7,01 \pm 0,84) \cdot 10^{-5}$	-4,15 $\pm 0,05$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(1,79 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	-3,75 $\pm 0,09$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(1,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	-3,72 $\pm 0,06$
	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$(1,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	-3,72 $\pm 0,02$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(5,28 \pm 0,62) \cdot 10^{-4}$	-3,28 $\pm 0,05$

Таблица 3

Влияние сольватирующих добавок на экстрагируемость тетрафтороборат-анионов. Экстрагент- $1 \cdot 10^{-3}$ М толуольный раствор пикрата ТНОДА

Сольватирующая добавка	$\lg K_{Pic^-}^{BF_4^-}$	$K_{Pic^-}^{BF_4^-}$
ДНМ	$(4,30 \pm 0,62) \cdot 10^{-5}$	$-4,37 \pm 0,06$
ДНХ	$(4,60 \pm 1,09) \cdot 10^{-5}$	$-4,34 \pm 0,09$

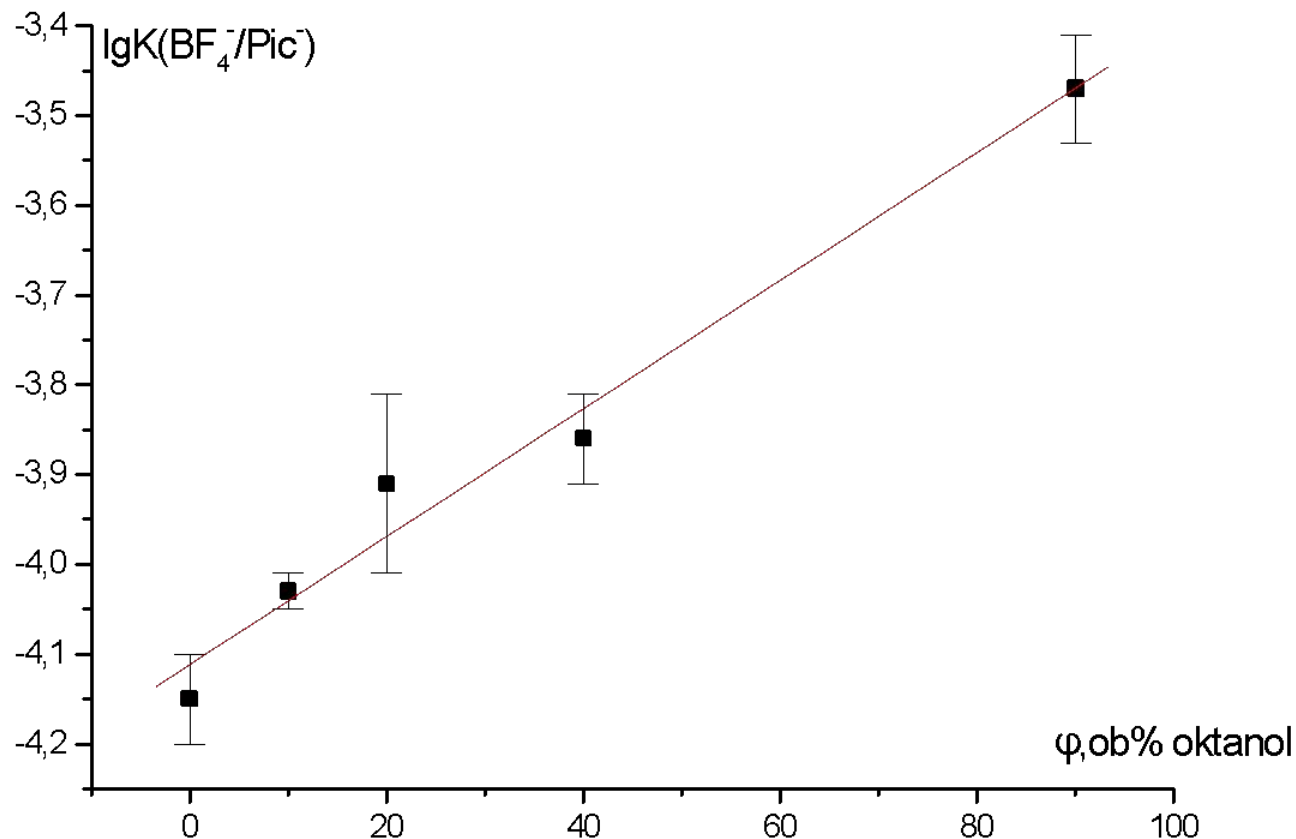


Рис.1.График зависимости $\lg K_{Pic}^{BF_4^-}$ от φ , об% октанола.
 Экстрагент: $1 \cdot 10^{-3}$ М толуольный раствор пикрата ТНОДА.
 Уравнение прямой: $= -4,112 + 0,007 \cdot \varphi$; (R=0,988).

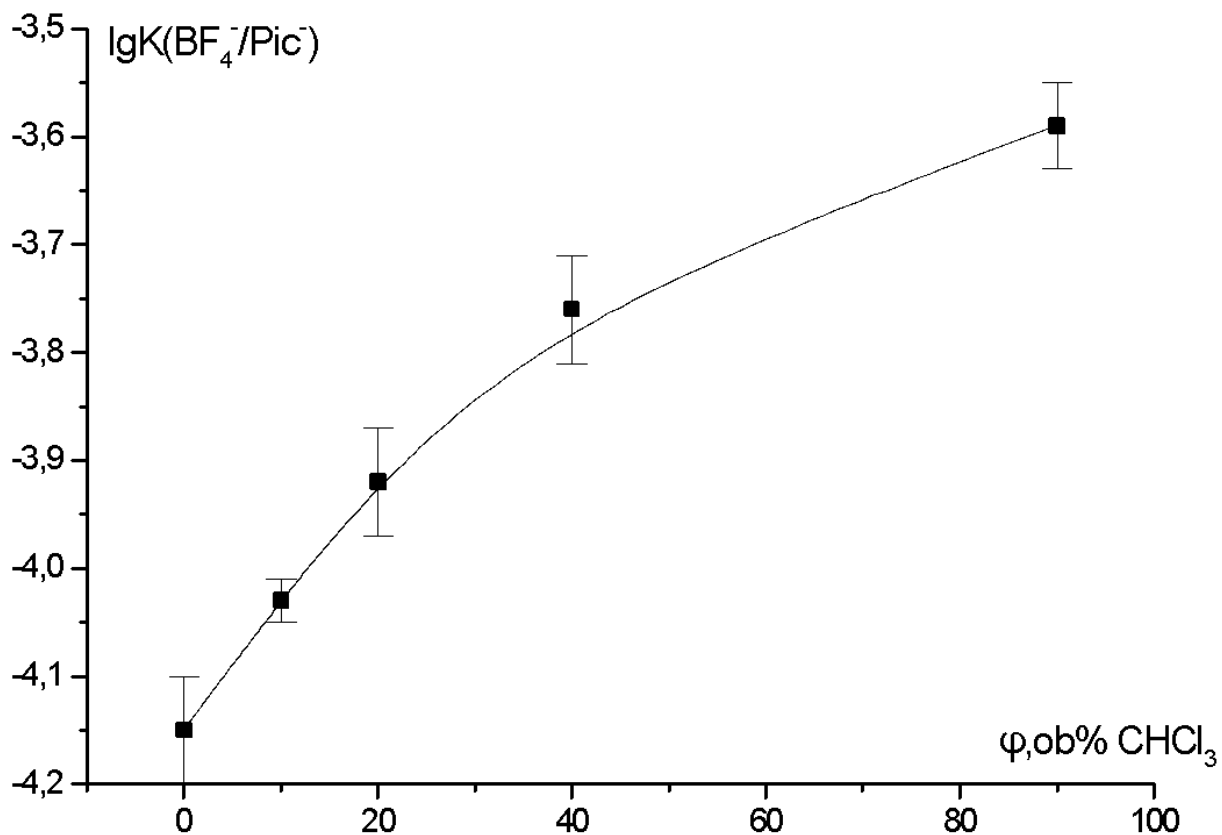


Рис.2. График зависимости $\lg K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-}$ от $\varphi, \text{об}\%$ хлороформа. Экстрагент: $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ толуольный раствор пикрата ТНОДА.

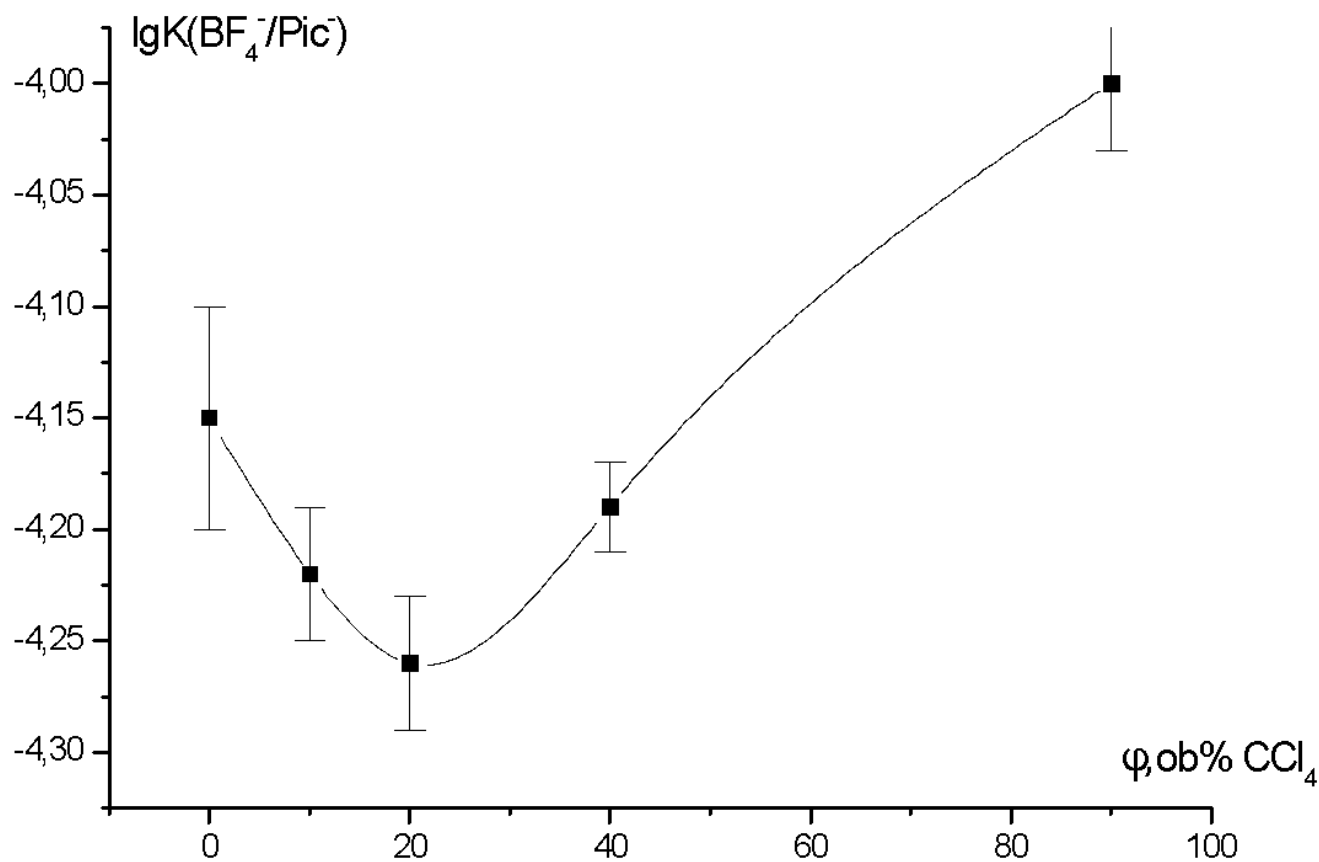


Рис.3. График зависимости $\lg K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-}$ от $\varphi, \text{об\% CCl}_4$.
Экстрагент: $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ толуольный раствор пикрата ТНОДА.

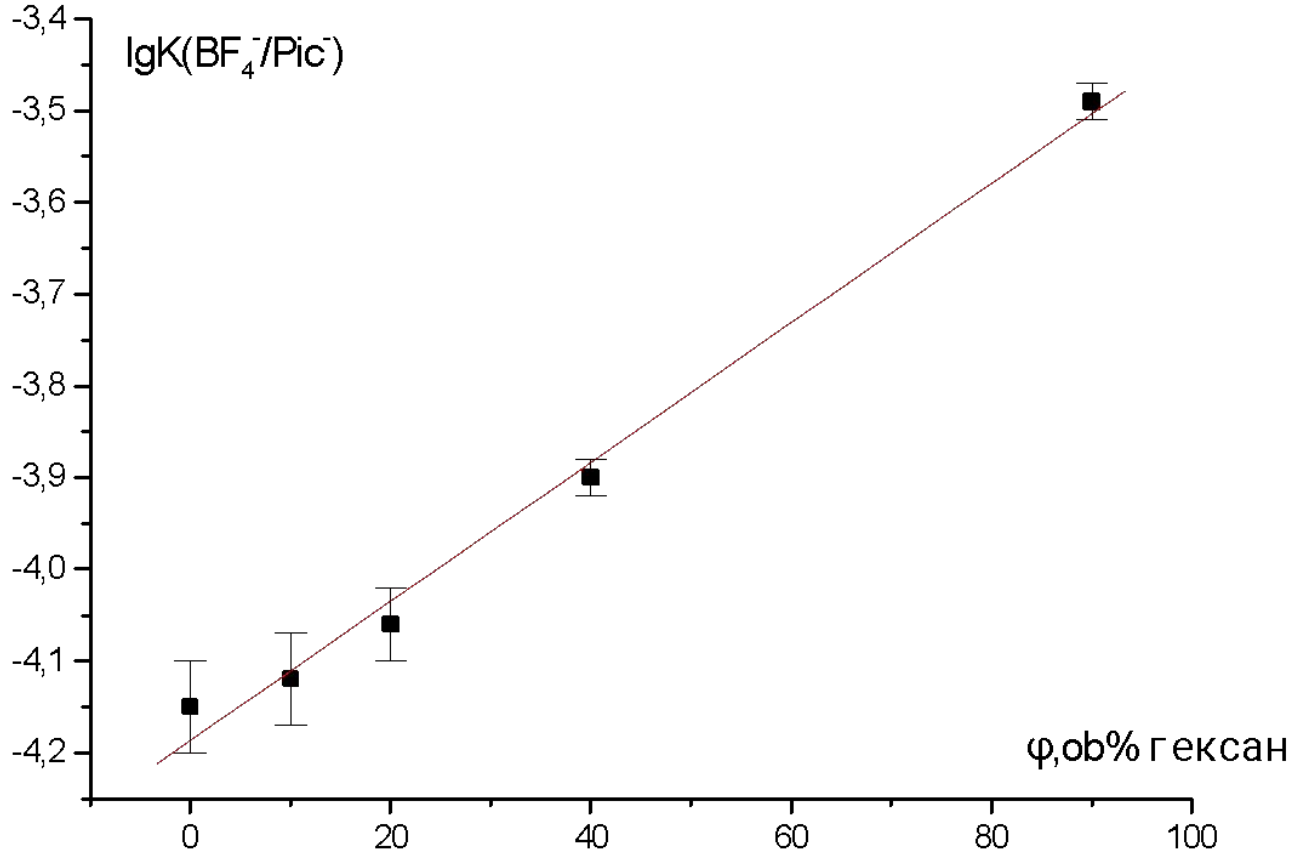


Рис.4. График зависимости $\lg K_{Pic}^{BF_4^-}$ от φ , об% гексана.
 Экстрагент: $1 \cdot 10^{-3}$ М толуольный раствор пикрата ТНОДА.
 Уравнение прямой: $= -4,187 + 0,008 \cdot \varphi$; ($R=0,996$).

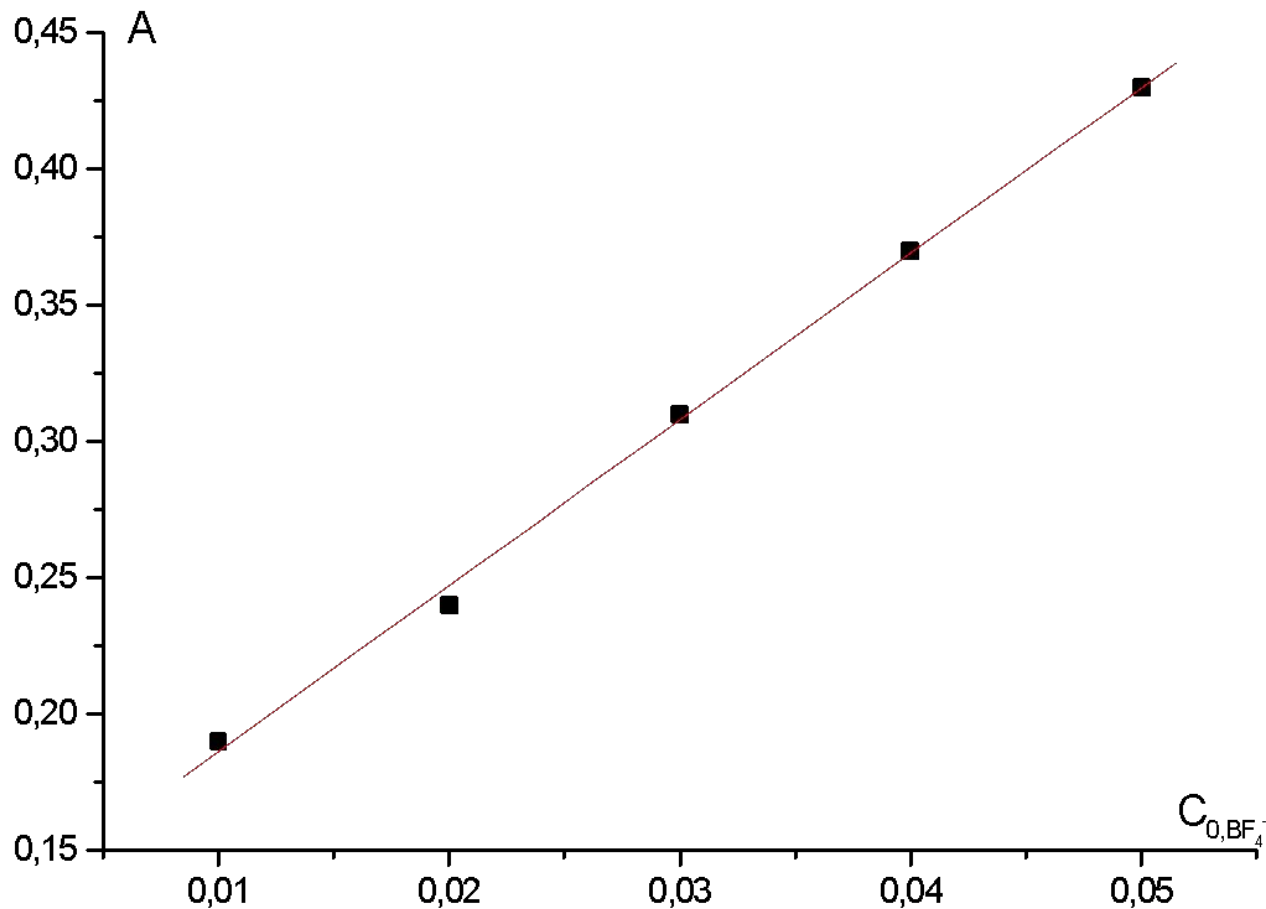


Рис.5.График зависимости оптической плотности от C_{0,BF_4^-}
Уравнение прямой: $A = 0,13 + 6,10 \cdot C_{0,\text{BF}_4^-}$; (R=0,999)

Выводы:

- Исследована анионообменная экстракция BF_4^- – анионов толуольным раствором пикрата ТНОДА. На основании большого числа параллельных определений рассчитано статистически достоверное значение концентрационной константы обмена тетрафтороборат-анионов на пикрат-:

$K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-} = (7,01 \pm 0,84) \cdot 10^{-5}$ установлено положение тетрафторобората в анионообменном экстракционном ряду.

- Установлено, что экстрагируемость тетрафтороборат-анионов определяется доступностью катионного центра ЧАС и увеличивается с уменьшением размера углеводородных радикалов у атома азота. При переходе от ТНОДА к триметильному ЧАС величина эффекта достигает 0,87 десятичных порядка.
- Установлено, что добавки октанола, хлороформа, четыреххлористого углерода и гексана к толуольному раствору пикрата ТНОДА увеличивают концентрационную константу обмена $K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-}$. Наибольший эффект (0,68 порядка) выявлен для октанола, как наиболее активного органического растворителя. В случае добавок обнаружен минимум на зависимости

$$\lg K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-} - \varphi \quad \text{при } \varphi = 20 \text{ об\% } \text{CCl}_4.$$

- Установлено, что сольватирующие добавки – нитропроизводные трифторацетилбензола практически не оказывают влияния на экстрагируемость тетрафтороборат-анионов толуольным раствором пикрата ТНОДА.



Спасибо за
внимание