



# АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТЕТРАФТОРОБОРАТ - АНИОНОВ

РУКОВОДИТЕЛЬ:

ДОКТОР ХИМИЧЕСКИХ НАУК,  
ПРОФЕССОР

ГУЛЕВИЧ А.Л.

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



Цель – исследовать влияние:

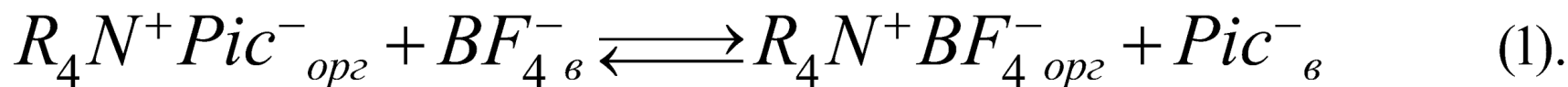
- природы катиона высшей ЧАС;
  - органического растворителя;
  - сольватирующих добавок;
- на экстрагируемость комплексных тетрафтороборат-анионов.

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 <sup>-</sup>	-3,25	-11,45	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,30	-2,90
OH <sup>-</sup>	-2,80	-11,00	Ag(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	4,50	-3,70
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-2,00	-10,20	BiCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,30	-2,90
Cl <sup>-</sup>	0,00	-8,20	HgCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,30	-1,90
CN <sup>-</sup>	0,20	-8,00	BiBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	8,70	0,50
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	<b>4,05±0,05</b>	<b>-4,15±0,05</b>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	9,20	1,00

Таблица 2

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

Растворитель-толуол.

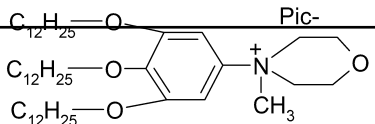
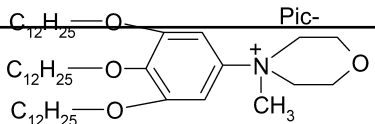
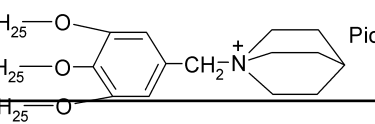
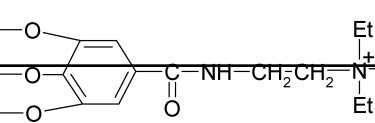
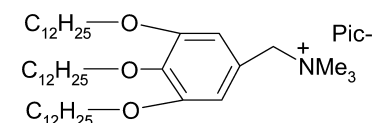
Структурная формула ЧАС	$C_{0,ЧАС}, M$	$K_{Pic^-}^{BF_4^-}$	$\lg K_{Pic^-}^{BF_4^-}$
$(C_9H_{19})_3C_{18}H_{37}N^+ Pic^-$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(7,01 \pm 0,84) \cdot 10^{-5}$	-4,15 $\pm 0,05$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(1,79 \pm 0,40) \cdot 10^{-4}$	-3,75 $\pm 0,09$
	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$(1,91 \pm 0,30) \cdot 10^{-4}$	-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	$(4,60 \pm 1,09) \cdot 10^{-5}$	$-4,34 \pm 0,09$

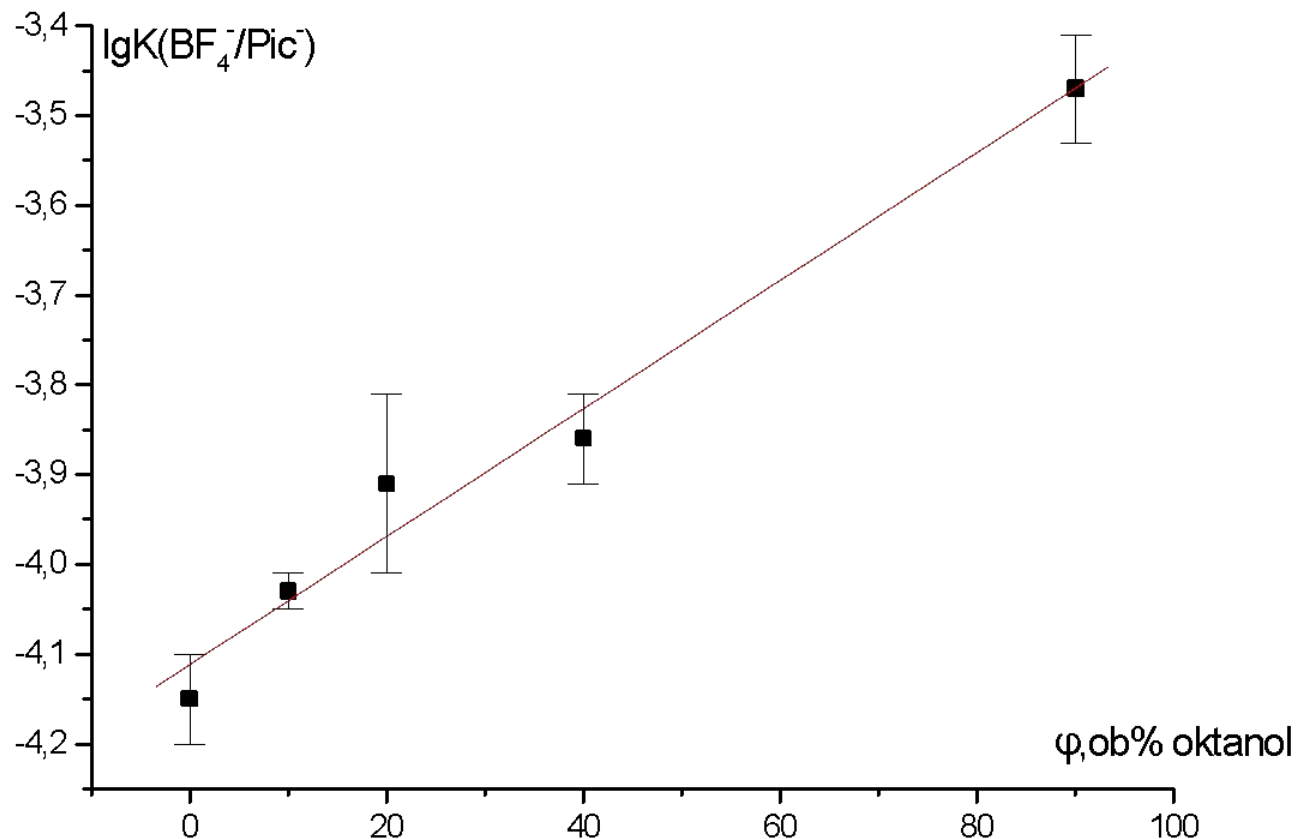


Рис.1.График зависимости  $\lg K_{Pic}^{BF_4^-}$  от  $\varphi$ , об% октанола.  
 Экстрагент:  $1 \cdot 10^{-3}$  М толуольный раствор пикрата ТНОДА.  
 Уравнение прямой:  $= -4,112 + 0,007 \cdot \varphi$  ; (R=0,988).

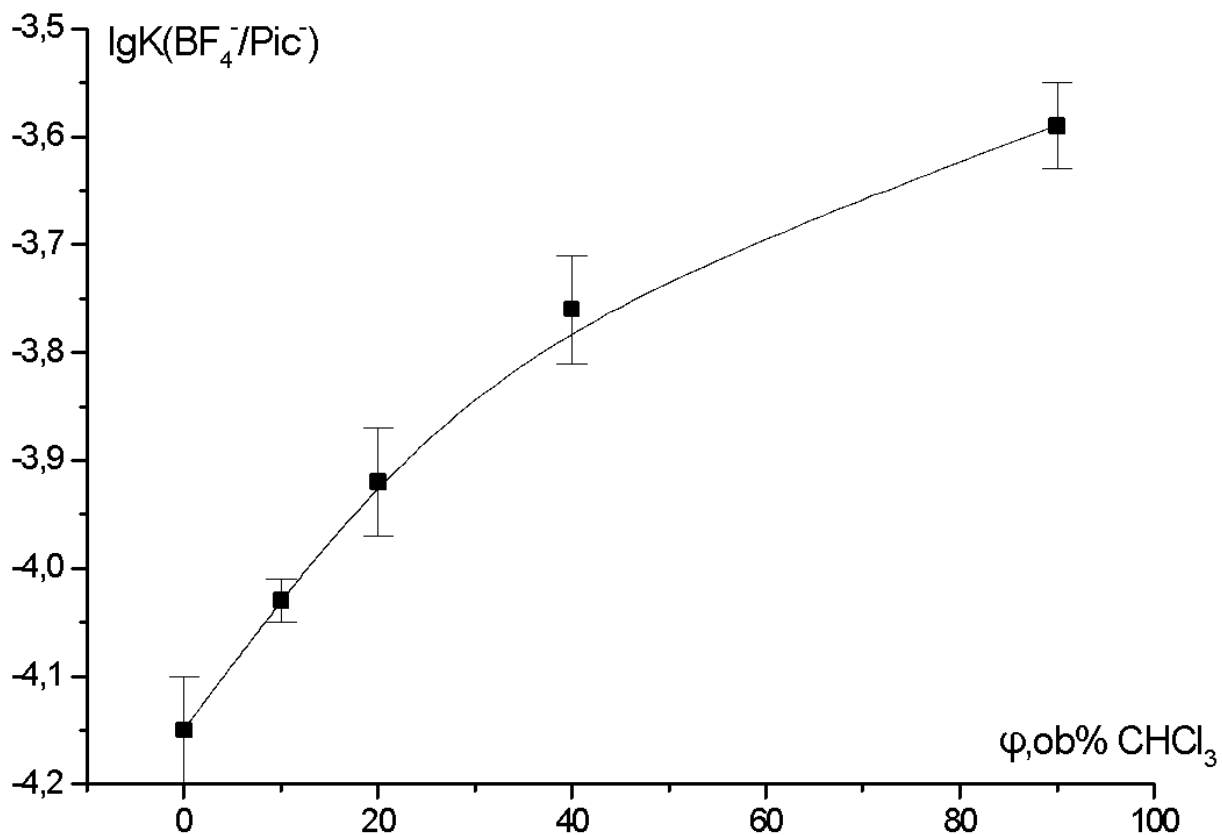


Рис.2. График зависимости  $\lg K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-}$  от  $\varphi, \text{об}\%$  хлороформа. Экстрагент:  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  толуольный раствор пикрата ТНОДА.



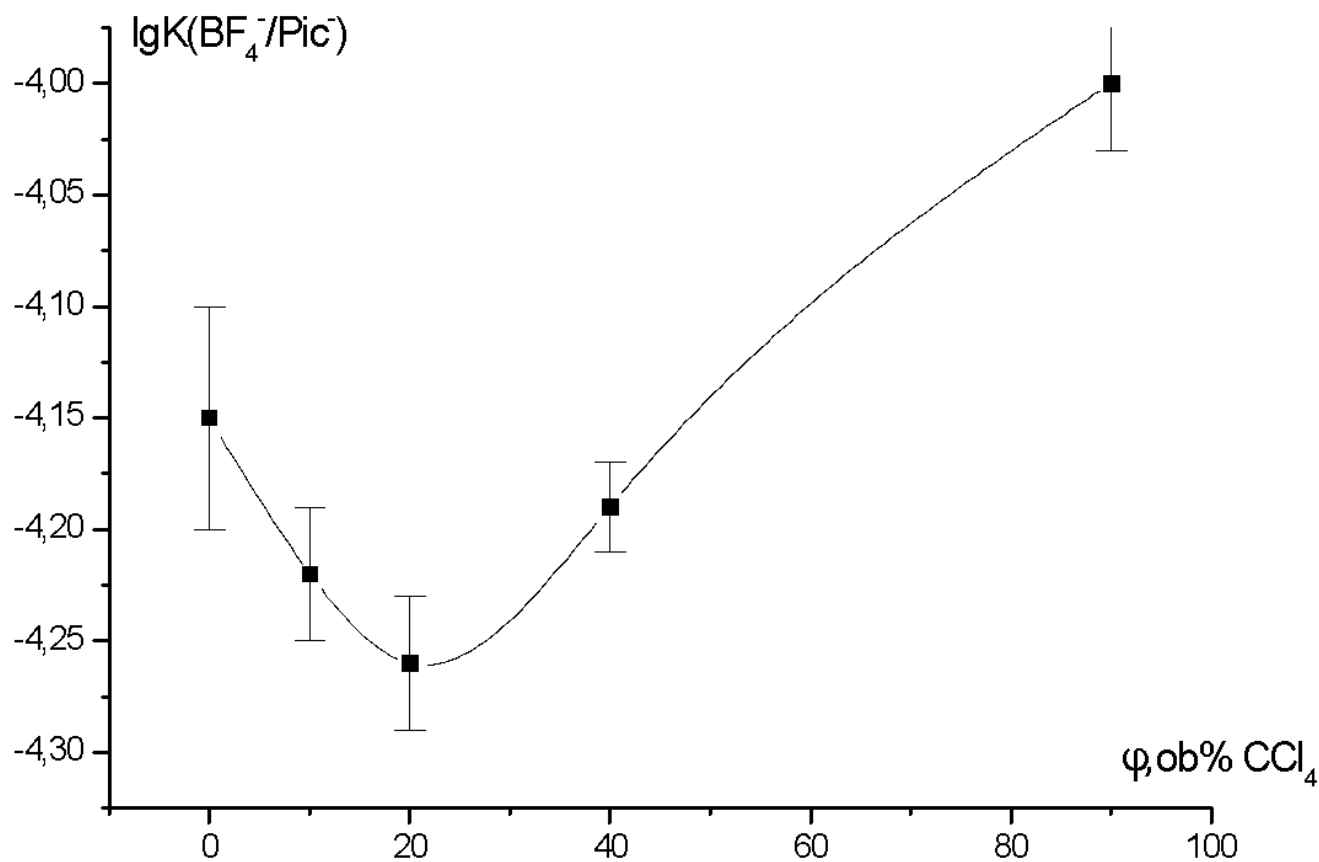


Рис.3. График зависимости  $\lg K_{\text{Pic}^-}^{\text{BF}_4^-}$  от  $\varphi, \text{об}\% \text{CCl}_4$ .  
Экстрагент:  $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$  толуольный раствор пикрата ТНОДА.

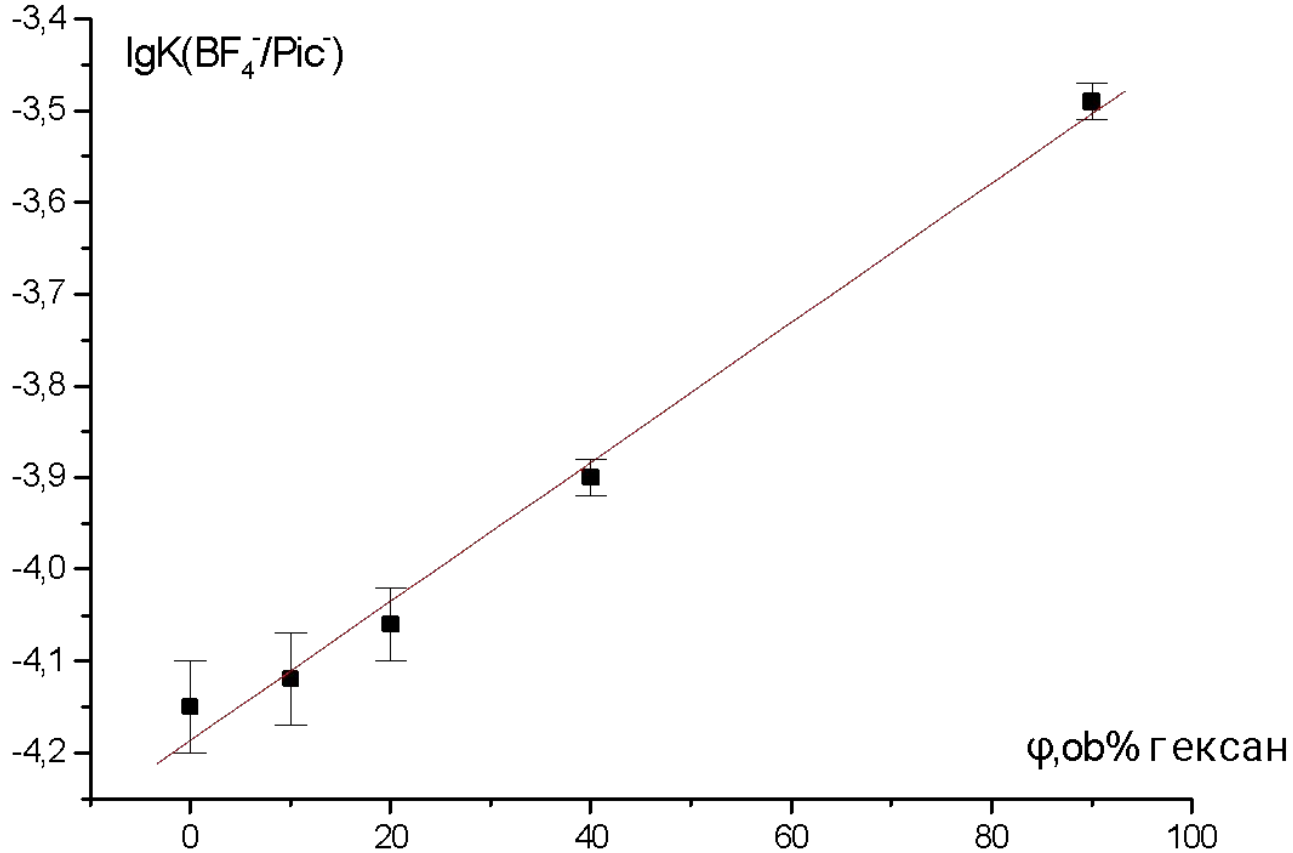


Рис.4. График зависимости  $\lg K_{Pic}^{BF_4^-}$  от  $\varphi$ , об% гексана.  
 Экстрагент:  $1 \cdot 10^{-3}$  М толуольный раствор пикрата ТНОДА.  
 Уравнение прямой:  $= -4,187 + 0,008 \cdot \varphi$ ; ( $R=0,996$ ).

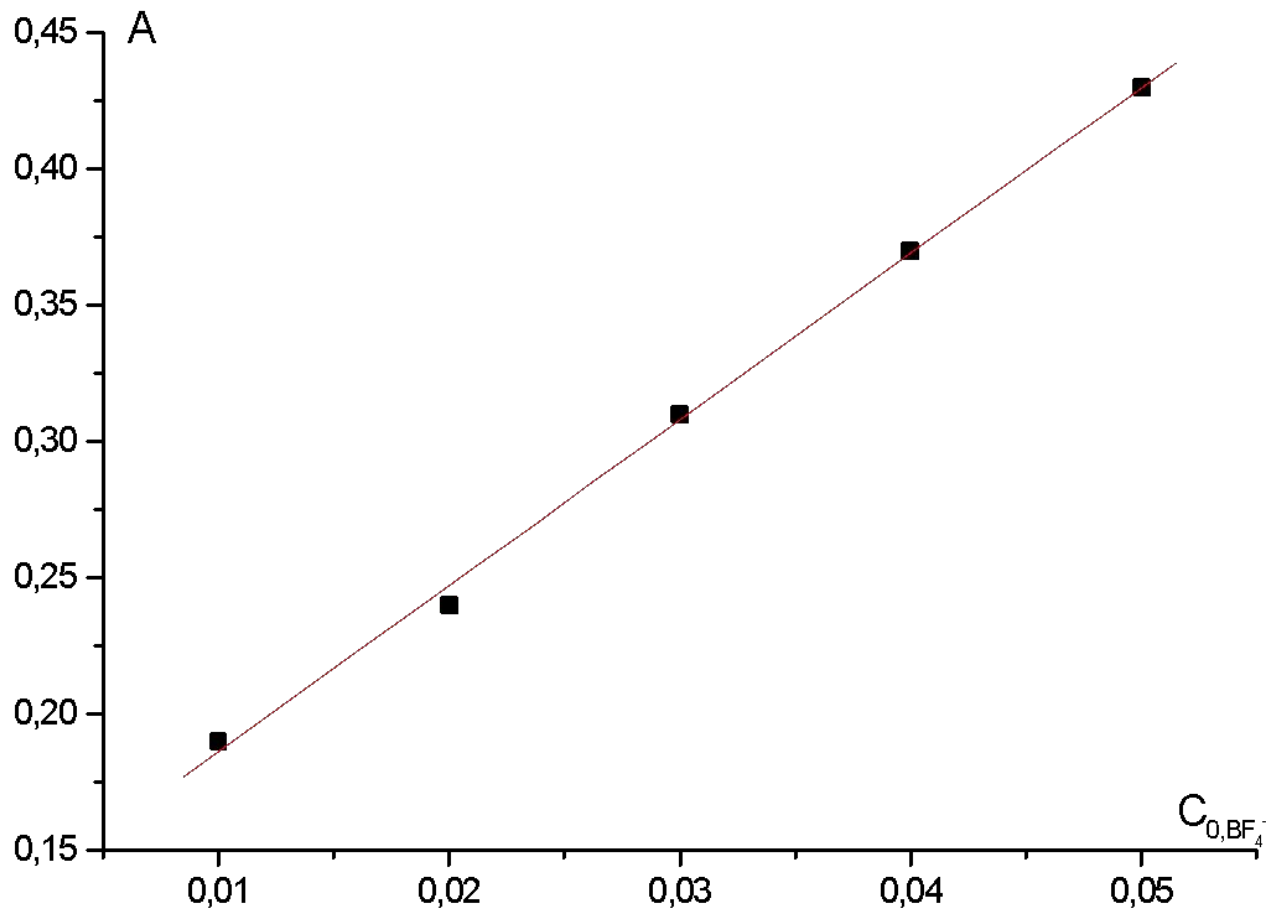


Рис.5.График зависимости оптической плотности от  $C_{0,\text{BF}_4^-}$   
Уравнение прямой:  $A = 0,13 + 6,10 \cdot C_{0,\text{BF}_4^-}$ ; (R=0,999)

# Выводы:

- Исследована анионообменная экстракция  $\text{BF}_4^-$  – 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