Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова т. L, вып. 3, 1970 г.

СПЕЦИФИЧЕСКАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ В ПРОЦЕССАХ ЭКСТРАКЦИИ ТРИАЛКИЛФОСФАТАМИ

Л. В. Шихеева

Распределение экстрагируемого вещества между водной и органической фазами зависит от характера используемого разбавителя. Если в качестве разбавителя используются керосин или индивидуальные алканы, т. е. соединения, мало полярные и не обладающие способностью образовывать донорно-акцепторные связи, то их взаимодействие с трибутилфосфатом (ТБФ) и сольватом, по-видимому, ограничивается возникновением дисперсионных сил без образования молекулярных соединений с растворенными веществами. В таких системах очень часто наблюдается ограниченная растворимость сольватов экстрагируемых соединений [1—4, 11]. Если же разбавитель обладает донорно-акцепторными свойствами (бензол, толуол, хлороформ и т. д.), то образования двух органических фаз не происходит, т. е. ограниченной растворимости сольвата не наблюдается. Однако коэффициенты распределения существенно зависят от выбранного разбавителя [6—12]. Так, применение бензола или хлороформа вместо алканов приводит к уменьшению коэффициентов распределения: при бензоле он уменьшится в 1,5—2 раза, при хлороформе — в 10^2—10^6 раз. Величина коэффициентов распределения может изменяться из-за нарушения идеальности органической фазы и изменения коэффициентов активности ТБФ. Если в качестве стандартного состояния принят чистый ТБФ, то коэффициенты активности его в случае керосина и алканов больше единицы, а в случае ароматических углеводородов, галогенпроизводных углеводородов и некоторых спиртов и кетонов — меньше единицы. Наблюдаемая неидеальность ТБФ и сольватов уранилнитрата математи-

чески описана А. М. Розеном [8, 5] с позиций регулярных растворов при условии, что энергия взаимодействия ТБФ—разбавитель и сольват—разбавитель слишком мала для образования определенных химических соединений между ними. Лишь образование соединения между ТБФ и хлороформом подтверждалось характером ИК-спектров.

Однако ароматические углеводороды и галогенпроизводные углеводородов способны образовывать молекулярные комплексы. Так, при экстракции $AsCl_3$ смесями растворителей (гексан-ароматические углеводороды, гексан-хлорпроизводные углеводородов, CCl_4-ароматические углеводороды, CCl_4-хлорпроизводные углеводородов) получены [13] соединения $AsCl_3 \cdot S$ (S — второй, активный, компонент в смеси разбавителей). Образование молекулярных комплексов $AsCl_3 \cdot S$ сопровождается малым изменением энергии системы. Соединения непрочны. Между монозамещенными бензола и электроно-донорными органическими молекулами образуются комплексы с переносом приблизительно одного электрона от донора к ароматическим соединениям без дальнейшей перестройки молекулы. Подобные молекулярные комплексы могли бы образоваться между ароматическими углеводородами и ТБФ или ароматическими углеводородами и сольватами экстрагируемых соединений. Неидеальность поведения органической фазы в этом случае объяснялась бы образованием этих соединений.

Если считать, что в алканах образование комплексов мало вероятно, то сравнением поведения ТБФ и сольватов в этих разбавителях и прочих, не относящихся к классу алканов, можно попытаться определить число молекул разбавителя, входящих в комплекс, и его устойчивость.

В предлагаемой работе рассмотрена растворимость сольвата теллура (IV) состава $TeCl_4 (ТБФ)_2$ в следующих смесях разбавителей: изооктан — бензол, изооктан — толуол, изооктан — м-ксилол, изооктан — CCl_4.

Для изучения специфической сольватации в органической фазе выделен сольват теллура путем экстракции теллура (IV) из 7—8 *мол/л* растворов HCl растворами ТБФ в изооктане. Образующаяся в этих условиях вторая органическая фаза имеет состав Te : Cl : ТБФ = 1,0 : 4,1 : 2,1, т. е. представляет собой сольват состава $TeCl_4(ТБФ)_2$. Разбавителями служили изооктан, бензол, толуол, м-ксилол и CCl_4. Содержание теллура в органической фазе определялось колориметрическим методом в 10 н. растворе HCl. Теллур предварительно реэкстрагировался из органической фазы. Температура опытов $15 \pm 1°$ С. Время

перемешивания фаз 5 *мин*. Исследование растворимости сольвата теллура в смесях разбавителей ограничивалось системами с малым содержанием второго компонента. Жидкий сольват, находящийся в равновесии со своим разбавленным раствором, практически не менял состава, т. е. сохранял свою активность постоянной.

Взаимодействие сольвата с разбавителем можно представить уравнением

$$A + nS \rightleftarrows AS_n, \qquad (1)$$

где S — молекула активного разбавителя, способного образовать молекулярные комплекс с сольватом (считаем, что изооктан таких молекулярных комплексов не образует); константа образования комплекса, соответствующего уравнению (1),

$$\beta = \frac{[AS_n]}{[A]\, N_S^n\, \gamma_S^n}, \qquad (2)$$

A — сольват теллура, AS_n — молекулярный комплекс с разбавителем; N_S и γ_S — мольная доля и коэффициент активности второго разбавителя, соответственно.

Если считать, что при низких концентрациях второго разбавителя $\gamma_S = \text{const}$ и близка к единице, то, логарифмируя уравнение (2), получим

$$\lg \frac{[AS_n]}{[A]} = \lg \beta + n \lg N_S, \qquad (3)$$

и, следовательно, зависимость $\lg \frac{[AS_n]}{[A]}$ от $\lg N_S$, позволяет определить n — число молекул разбавителя, входящих в молекулярный комплекс. Молекулы A и AS_n мало отличаются по своей природе, так как образование комплекса, по-видимому, не должно приводить к существенной перестройке молекул. Таким образом, коэффициенты активности обеих частиц близки, что разрешает заменить отношение активностей в уравнении (3) отношением концентраций.

Если общая концентрация сольвата, включающая свободный сольват и связанный в молекулярный комплекс,

$$C_{\text{общ}} = C_A + C_{AS_n}, \qquad (4)$$

то выражение (3) перейдет в

$$\lg \frac{C_{\text{общ}} - C_A}{C_A} = \lg \beta + n \lg N_S . \qquad (5)$$

Если предположить, что концентрация A существенно зависит от мольной доли алкана в органической фазе и пропорциональна ей, то

$$C_A = C_A^0 (1 - N_S), \qquad (6)$$

где C_A^0 и C_A — концентрация свободного сольвата в чистом алкане и в смеси разбавителей, соответственно.

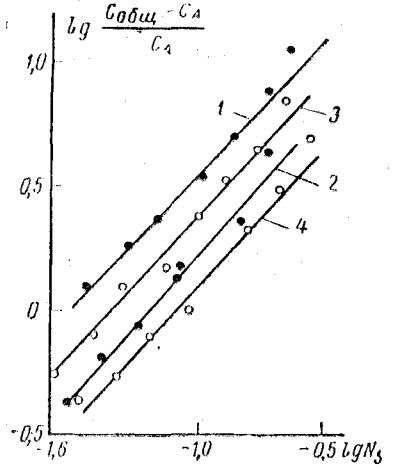


Рис. 1. Зависимость $\lg \frac{C_{\text{общ}} - C_A}{C_A}$ от $\lg N_S$ в следующих смесях растворителей:

1 — изооктан — бензол; *2* — изооктан — м-ксилол; *3* — изооктан — толуол; *4* — изооктан — CCl_4

На рис. 1 дано графическое решение уравнения (3), из которого следует, что $n = 1$. Состав молекулярных комплексов можно представить в виде

$$TeCl_4(ТБФ)_2 S,$$

где S — молекула бензола, толуола, м-ксилола или CCl_4.

Константы образования β этих молекулярных комплексов следующие:

$TeCl_4(ТБФ)_2 C_6H_6$	27,5	$TeCl_4(ТБФ)_2 C_8H_{10}$	18,2
$TeCl_4(ТБФ)_2 C_7H_8$	15,6	$TeCl_4(ТБФ)_2 CCl_4$	11,4

Как показали опыты, замена алкана бензолом и его производными или CCl_4 увеличивает растворимость сольвата в органических растворителях. Однако замена алкана ареном или CCl_4 в процессах экстракции приводит к уменьшению коэффициентов распределения. Такое поведение экстрагируемых веществ возможно, если экстрагент, в данном случае ТБФ, также сольватируется разбавителями по месту активного центра.

Д. Дирсен и Д. Петкович [14] получили кривые распределения трипропилфосфата (ТПФ), меченого радиоактивным фосфором, между водой и смесями некоторых органических разбавителей. ТПФ был выбран из-за его бо́льшей растворимости в воде. Одновременно показано, что ТПФ ведет себя аналогично ТБФ, и константы равновесий отличаются постоянным множителем. Следовательно, распределение ТПФ позволяет судить о специфической сольватации триалкисфосфатов. По коэффициентам распределения можно вычислить константу образования молекулярных комплексов

$$\text{ТПФ} + nS \rightleftarrows \text{ТПФ}\,S_n, \tag{7}$$

$$\beta = \frac{[\text{ТПФ}\,S_n]}{[\text{ТПФ}_{\text{орг}}]\,N_S^n\,\gamma_S^n}. \tag{8}$$

Коэффициенты распределения ТПФ в случае смесей разбавителей выразятся уравнением

$$D = \frac{(\text{ТПФ}_{\text{орг}}) + (\text{ТПФ}\,S_{n_{\text{орг}}})}{(\text{ТПФ}_{\text{водн}})}, \tag{9}$$

где ( ) означают концентрации. В случае чистого алкана коэффициент распределения

$$D_0 = \frac{(\text{ТПФ}_{\text{орг}})}{(\text{ТПФ}_{\text{водн}})}. \tag{10}$$

Используя уравнения (8), (9) и (10), получим

$$D = D_0 + \frac{\beta\,(\text{ТПФ}_{\text{орг}})\,N_S^n\,\gamma_S^n}{(\text{ТПФ}_{\text{водн}})} = D_0 + D_0\beta N_S^n\,\gamma_S^n. \tag{11}$$

Здесь отношение активностей ТПФ и молекулярного комплекса в органической фазе заменено отношением концентраций, так как молекулы подобны. Смесь разбавителей рассматривается как совершенный раствор, поэтому коэффициент активности второго разбавителя примем равным единице.

Уравнение (11) можно преобразовать в

$$\frac{D-D_0}{D_0} = \beta N_S^n. \qquad (12)$$

После логарифмирования

$$\lg \frac{D-D_0}{D_0} = \lg \beta + n \lg N_S \qquad (13)$$

оно графически решено на рис. 2. Для систем разбавителей гексан — CCl_4, гексан — гексон, гексан — хлороформ $n=1$, для

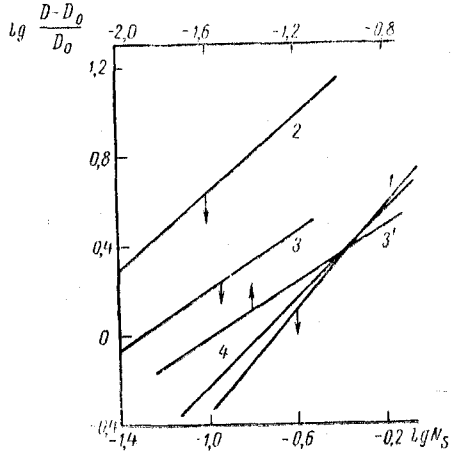


Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{D-D_0}{D_0}$ от $\lg N_S$ в следующих смесях разбавителей:
1 — гексан — CCl_4; *2* — гексан — $CHCl_3$; *3* — гексан — ТБФ; *3'* — гексан — $(ТБФ)_2$; *4* — гексан — гексон

системы гексан — ТБФ $n=0{,}63$, т. е. в этой системе ТБФ выступает как самоассоциирующий растворитель. ТБФ образует димерные молекулы посредством связей между двумя фосфорильными группами. Взаимодействие ТПФ с ТБФ выразится уравнением

$$ТПФ + 1/2(ТБФ)_2 \rightleftarrows ТБФ \cdot ТПФ, \qquad (14)$$

которое характеризуется константой образования

$$\beta = \frac{[ТБФ \cdot ТПФ]}{[ТПФ_{орг}]\,[(ТБФ)_2]^{1/2}}. \qquad (15)$$

Зависимость $\lg \frac{D - D_0}{D_0}$ от $\lg N_S$ в пересчете на димерное состояние ТБФ дает $n = 0{,}52$. Константы образования β комплексов ТПФ с некоторыми разбавителями следующие:

ТПФ·CCl_4	4,7	ТПФ·ТБФ	3,1
ТПФ·$CHCl_3$	43	ТПФ·гексан	5,9

Итак, ТПФ образует довольно сильную связь с молекулами хлороформа, что приводит к резкому падению коэффициентов распределения экстрагируемых соединений, когда хлороформ выступает в качестве разбавителя. Комплекс ТБФ·ТПФ характеризуется меньшей константой образования, чем ТПФ·CCl_4, благодаря чему растворы ТБФ в CCl_4 обладают меньшей экстракционной способностью, чем ТБФ, что отражается в уменьшении коэффициентов активности ТБФ в этих растворах.

Молекулярные комплексы между ТБФ или сольватом и разбавителем образуются путем взаимодействия группы $\rangle P = O$ с электронным облаком молекулы разбавителя. Это взаимодействие имеет донорно-акцепторный характер. Молекулы ароматических углеводородов могут проявлять слабые акцепторные способности за счет π-разрыхляющих орбиталей, которые наиболее низко располагаются в бензоле. Не исключается возможность образования слабых водородных связей с участием водородных атомов $\rangle CH$ групп. $CHCl_3$ проявляет акцепторные свойства за счет атома водорода, электронная плотность на котором сильно снижена, благодаря высокой электроотрицательности атомов хлора. В молекулах CCl_4 акцептором может быть только атом хлора, обладающий пустыми $3d$-орбиталями. Акцепторные свойства хлороформа выражены значительно сильнее, чем CCl_4, поэтому и константа образования комплекса ТПФ·$CHCl_3$ значительно больше, чем соответствующая величина для комплекса ТПФ·CCl_4.

Выводы

1. Бензол, толуол, м-ксилол, CCl_4 способны образовывать молекулярные комплексы с ТПФ и сольватами, в которые входит ТБФ.

2. В состав молекулярных комплексов входит одна молекула разбавителя.

3. Константы образования молекулярных комплексов, если в качестве разбавителя, не обладающего специфическим действием, использован изооктан, увеличиваются в ряду: $\beta_{CHCl_4} < \beta_{C_6H_6} < \beta_{C_8H_{10}} < \beta_{C_7H_8}$.

4. Из данных по распределению меченого ТПФ вычислены константы образования комплексов ТПФ с CCl_4, $CHCl_3$, ТБФ и гексоном, которые возрастают в ряду $\beta_{CHCl_3} < \beta_{CCl_4} < \beta_{C_6H_{12}O}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Индигов Э. М. и др. Расслоение в системе $ZnCl_2$—H_2O—ТБФ—разбавитель. Ж. неорган. химии, т. 12, 1967.

2. Индигов Э. М. и др. Расслоение в системе $HClO_4$—H_2O—ТБФ—разбавитель. Ж. неорган. химии, т. 10, 1965.

3. Соловкин А. С., Повицкий Н. С., Луничкина К. П. Образование третьей фазы в системах $UO_2(NO_3)_2$—HNO_3—H_2O — керосин. Ж. неорган. химии, т. 5, 1960.

4. Шихеева Л. В. Исследование экстракции теллура (IV) из солянокислых растворов три-н-бутилфосфатом в изооктане. Ж. неорган. химии, т. 12, 1968.

5. Розен А. М., Хорхорина Л. П., Юркин В. Г. Влияние разбавителя на экстракцию. Ж неорган. химии, т. 12, 1967.

6. Шевченко В. Б. и др. О влиянии углеводородов жирного и ароматического ряда на экстракцию U (VI), Pu (VI), Ce (IV) и Zr (IV) три-н-бутилфосфатом из азотнокислых растворов. Радиохимия, № 2, 1960.

7. Пушленков М. Ф., Комаров Е. В., Шувалов О. Н. К вопросу о влиянии разбавителей на экстракцию уранилнитрата трибутилфосфатом. Радиохимия, № 4, 1962.

8. Розен А. М. и др. Взаимодействие ТБФ и ТБФ-сольвата с разбавителями. ДАН СССР, № 153, 1963.

9. Вдовенко В. М., Ковалева Т. В., Рязанов М. А. О влиянии природы разбавителя на коэффициенты распределения. Радиохимия, № 7, 1965.

10. Фомин В. В., Руденко Т. И. Исследование свойств растворов ТБФ в бензоле, CCl_4 и н-декане. Радиохимия, № 7, 1965.

11. Irving H., Edgington D. N. J. Inorg. Nucl. Chem., № 10, 1959.

12. Siekierski S. J. Inorg. Nucl. Chem., № 24, 1962.

13. Olszer R., Siekierski S. J. Inorg. Nucl. Chem., № 28, 1966.

14. Dyrssen D., Petkovic Dj. J. Inorg. Nucl. Chem., № 27, 1965.