

УДК 66.061

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ВОДА – ТРИБУТИЛФОСФАТ – РОДАНИД МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

канд. хим. наук, доцент А.Г. НАЗИН,
канд. хим. наук, доцент Ю.В. ЮРИНОВ

Получены экспериментальные данные по составам равновесных фаз вдоль линии расслаивания в системах вода – трибутилфосфат – роданистый кальций и вода – трибутилфосфат – роданистый натрий. Изучены ИК-спектры этих систем. Доказано, что молекулы соли присоединяются к молекулам трибутилфосфата через молекулы воды. Результаты рассмотрения спектров указывают на отсутствие стехиометрически определенного соединения между взаимодействующими молекулами в органической фазе.

Несмотря на большое количество работ по изучению экстракционных систем вода – экстрагент – соль информация о полном составе органической фазы (включая воду) во всей области концентраций, а также о составе образующихся в ней комплексов встречается весьма редко. Вместе с тем, как показано Б.А. Михайловым и А.Г. Назиным [1], только такие полные данные позволяют провести термодинамическое описание экстракционных систем.

Знание состава образующихся комплексов позволяет судить о характере связей и механизме экстракции. Наиболее полную информацию об этом по сравнению с другими физико-химическими методами может дать изучение ИК-спектров этих систем.

Нами были получены экспериментальные данные по составам равновесных фаз вдоль линии расслаивания при температуре 298 К в системах вода – трибутилфосфат (ТБФ) – роданистый кальций и вода – ТБФ – роданистый натрий, а также изучены ИК-спектры органической фазы во всей области концентраций.

Данные по составам органических фаз приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Характеристика водной и органической фаз вдоль линии расслаивания (Т = 298 К) в системе H₂O – ТБФ – NaCNS

№ п/п	Водная фаза		Органическая фаза				
	% мас. NaCNS	m _{NaCNS}	% массовые			мольные доли	
			H ₂ O	ТБФ	NaCNS	H ₂ O	NaCNS
1	0	0	6,6800	93,3200	0,0	0,5140	0,0
2	1,2061	0,1506	6,1420	93,7752	0,0828	0,4911	0,0032
3	1,6388	0,2055	6,1015	93,7213	0,1772	0,4888	0,0040
4	2,4257	0,3067	6,1619	93,6100	0,2281	0,4911	0,0047
5	3,0948	0,3939	5,9806	93,7619	0,2575	0,4830	0,0065
6	3,0782	0,3918	6,2568	93,3679	0,3753	0,4943	0,0049
7	2,9808	0,3790	5,7920	93,9392	0,2688	0,4745	0,0078
8	5,1187	0,6655	6,4613	93,0884	0,4503	0,5025	0,0081
9	5,7290	0,7496	6,8556	92,6943	0,4801	0,5169	0,0115
10	7,0046	0,9290	6,9364	92,3723	0,6913	0,5200	0,0270
11	11,4129	1,5892	10,0635	87,9553	2,0011	0,6114	0,0524
12	19,0255	2,8982	10,0422	86,0124	3,9454	0,5999	0,0618
13	19,4736	2,9830	9,8086	85,0313	5,1601	0,5870	0,0686
14	23,7119	3,8340	10,3372	83,3765	6,2863	0,5949	0,0804
15	25,7892	4,2851	10,4122	82,8628	6,7250	0,5945	0,8053
16	28,1308	4,8281	10,0385	82,6215	7,3400	0,5816	0,0944
17	29,4247	5,1417	11,2382	80,6013	8,1605	0,6073	0,0979
18	34,2766	6,43331	10,7560	80,1907	9,0533	0,5911	0,1106
19	36,1681	6,9892	10,8608	79,9326	9,2064	0,5929	0,1117
20	45,5237	10,31	10,40	79,58	10,01	0,5774	0,1235
21	47,08	10,97	7,59	80,39	12,02	0,4650	0,1645
22	59,70	18,27	4,75	83,18	12,07	0,3639	0,2046

Таблица 2

Характеристика водной и органической фаз вдоль линии расслаивания ($T = 298 \text{ K}$)
в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ} - \text{Ca}(\text{CNS})_2$

№ п/п	Водная фаза		Органическая фаза				
	% масс.	$m_{\text{Ca}(\text{CNS})_2}$	% массовые			мольные доли	
			H_2O	ТБФ	$\text{Ca}(\text{CNS})_2$	H_2O	$\text{Ca}(\text{CNS})_2$
1	0	0	6,68	93,3200	0	0,5140	0
2	0,7176	0,0462	6,1036	92,7543	0,4489	0,4878	0,0040
3	1,0366	0,0670	6,0731	93,4780	1,1421	0,4879	0,0105
4	1,3218	0,0857	6,0045	92,1849	1,8105	0,4823	0,0166
5	1,6425	0,1068	5,8661	91,6212	2,5107	0,4749	0,0233
6	2,0175	0,1317	5,4793	91,2619	3,2588	0,4554	0,0311
7	2,1882	0,1431	5,2252	90,9156	3,8592	0,4419	0,0376
8	2,6607	0,1749	4,9805	90,5471	4,4724	0,4285	0,0443
9	2,7514	0,1810	4,5653	90,2725	5,1622	0,4051	0,0527
10	3,2521	0,2151	4,2870	90,0170	5,6950	0,3885	0,0594
11	3,5249	0,2338	4,1192	90,0192	5,8616	0,3783	0,0620
12	8,0064	0,5570	2,3588	88,3672	9,2740	0,2506	0,1135
13	12,9480	0,9579	1,7826	87,3951	10,8213	0,1993	0,1394
14	17,0572	1,3162	1,5653	86,9025	11,3328	0,1802	0,1492
15	21,7184	1,7757	1,4000	87,3055	11,2947	0,1624	0,1511
16	24,3728	2,0626	1,3744	86,7161	11,9095	0,1594	0,1594
17	26,9260	2,3584	1,5760	85,9833	12,4407	0,1786	0,1524
18	27,3899	2,4143	1,4554	86,8589	11,6857	0,1676	0,1564
19	29,1682	2,6356	1,5322	86,7790	12,0948	0,1666	0,1584
20	30,2535	2,7763	1,5702	86,3350	11,7756	0,1782	0,1670
21	32,5875	3,0939	1,5364	85,7050	12,7628	0,1740	0,1644
22	33,1979	3,1807	1,7848	85,7652	12,4500	0,1977	0,1593
23	39,5427	4,1862	2,3500	83,9434	13,7066	0,2445	0,1654
24	48,4537	6,0249	2,7933	82,0601	15,1460	0,2768	0,1644
25	60,0816*	9,6333	6,1408	73,3371	20,5221	0,4558	0,1756

* – насыщенный раствор

На рис. 1 и 2 приведены некоторые ИК-спектры изученных систем.

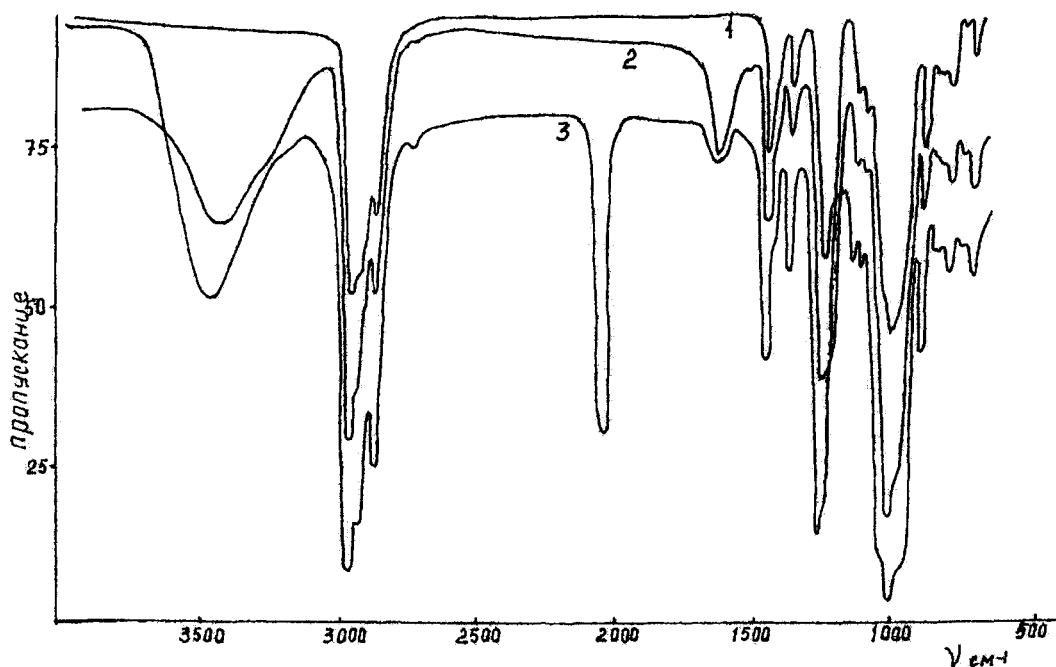


Рис. 1. ИК-спектры роданидных систем $\text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ} - \text{NaCNS}$ (2) и $\text{H}_2\text{O} - \text{ТБФ} - \text{Ca}(\text{CNS})_2$ (3)
в сравнении со спектром чистого ТБФ (1)



Рис. 2. Участок ИК-спектра для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{TBФ} - \text{NaCNS}$ (1) и $\text{H}_2\text{O} - \text{TBФ} - \text{Ca}(\text{CNS})_2$ (2), растянутый в области $1300 - 1000 \text{ см}^{-1}$

Спектр двойной системы вода – ТБФ отличается от спектра безводного ТБФ (см. рис. 1) появлением полос поглощения воды в области 1630 см^{-1} и $3200 - 3600 \text{ см}^{-1}$, что согласуется с результатами работ А.В. Карякина и Г.А. Кривенцова [2]. Форма этих полос и их положение говорят о том, что в данной системе молекулы воды могут находиться в различных ассоциатах с молекулами ТБФ за счет образования водородных связей. Такое специфическое взаимодействие вызывает перераспределение электронной плотности вдоль $P = 0$ связей молекул ТБФ, в результате чего максимум полосы поглощения смещается на $15 - 20 \text{ см}$ в длинноволновую область по сравнению с его положением в спектре безводного ТБФ. Сложная форма полосы, по-видимому, также обусловлена наличием в бинарной системе нескольких типов ассоциатов молекул воды и ТБФ.

В ИК-спектрах ТБФ – соль наблюдается лишь незначительное длинноволновое смещение полосы $P = 0$ по сравнению со спектром безводного ТБФ, что связано со сравнительно слабым взаимодействием молекул через их $P = 0$ группы с катионами соли. Аналогичные результаты были получены А.В. Карякиным для бинарных систем ТБФ – перхлораты и йодиды различных металлов [2].

В спектрах тройных систем вода – ТБФ – роданид (см. рис. 1) наблюдается появление полосы в области $\sim 2050 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации соли в органической фазе. Эта полоса связана с колебаниями роданид-иона, а ее положение зависит от природы катиона.

В этих спектрах полоса колебаний $\nu_{P=0}$ еще более смещена в длинноволновую область. Наибольшее смещение проявляется для системы с роданидом кальция, для которой оно составляет $\sim 25 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром ТБФ – вода (см. рис. 2). В спектрах тройной системы с роданидом натрия наблюдается также заметное изменение формы сложной полосы поглощения ν_{P-O-C} , выражающееся в уменьшении интенсивности ее низкочастотной компоненты по сравнению со спектром системы вода – ТБФ. При переходе к системе с роданидом кальция это изменение полосы становится более сильным (см. рис. 2). Кроме того, в спектрах тройных систем с роданидами наблюдается длинноволновое смещение полосы поглощения валентных колебаний молекул воды по сравнению со спектрами системы вода – ТБФ.

Такой характер смещения говорит об усилении взаимодействия между молекулами воды и ТБФ в присутствии роданидных солей. Это взаимодействие зависит от катиона соли и увеличивается при переходе от роданида натрия к роданиду кальция, что указывает на более сильное взаимодействие роданида кальция с водой. Это подтверждается также и поведением полос поглощения $\nu_{P=0}$ и ν_{P-O-C} в тройных системах.

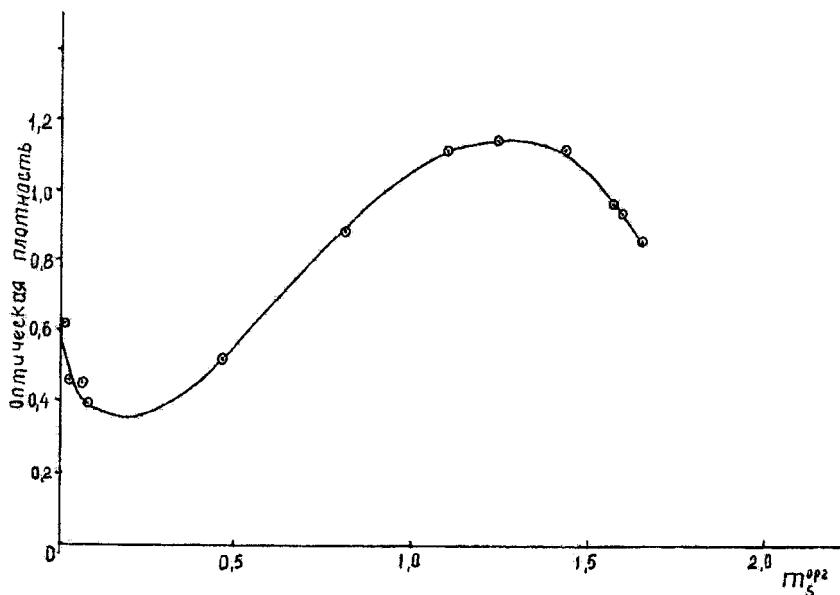


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от молярности соли в органической фазе (полоса ν_{OH} воды) для системы H_2O -ТБФ- $NaCNS$

Полученные результаты указывают на то, что молекулы соли присоединяются к молекулам ТБФ в основном через молекулы воды. Таким образом, молекулы воды играют самую активную роль в экстракции роданистых солей трибутилфосфатом.

На основании экспериментальных данных для системы вода – ТБФ – роданид натрия получена зависимость оптической плотности полосы поглощения валентных колебаний воды от концентрации соли в органической фазе, которая имеет образный характер (рис. 3). Общий ход ее качественно соответствует зависимости молярности воды от молярности соли в органической фазе, что еще раз подтверждает правильность предположений, высказанных Б.А. Михайловым [3] о сложном характере этой зависимости.

Результаты рассмотрения спектров указывают также на отсутствие стехиометрически определенного соединения между молекулами соли, воды и трибутилфосфата в органической фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Назин А.Г. Термодинамическое исследование простейших систем вода – экстрагент – соль в изотермических условиях. Автореф. дисс...канд. хим. наук. – Новосибирск, 1969.
2. Карякин А.В., Кривенцов Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1963.
3. Михайлов Б.А., Назин А.Г., Харченко С.К. Система вода – трибутилфосфат – йодистый калий // Изв. СО АН СССР. – 1962. – № 9.