

DISTRIBUTION OF TRICHLOROACETIC ACID BETWEEN WATER AND ORGANIC SOLVENTS

O. Kronikovskii, E. Kotlyar, V. Didenko, O. Kronikovska

National University of Food Technologies

Key words:

Trichloroacetic acid
Crownethers
Polyethers
Extraction

Article history:

Received 14.03.2017
Received in revised form
07.04.2017
Accepted 24.04.2017

Corresponding author:

O. Kronikovskii

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The distribution of trichloroacetic acid (TCA) between water and organic solvents has been investigated. The scheme of the processes occurring in these systems is proposed. On the basis of experimental and literature data, the acid dimerization and distribution constants for several solvents have been calculated. The effect of macrocyclic and acyclic polyesters on the distribution of TCA has been analyzed. It proved the possibility of the formation of acid associates with polyesters that can be extracted with organic solvents. The corresponding association and extraction constants have been calculated and analyzed. The results can be used to develop the effective extraction systems.

РОЗПОДІЛ ТРИХЛОРАЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ МІЖ ВОДОЮ І ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

О.І. Кроніковський, К.О. Котляр, В.В. Діденко, О.П. Кроніковська

Національний університет харчових технологій

У статті досліджено розподіл трихлорацетатної кислоти між водою та органічними розчинниками. Запропоновано схему процесів, перебіг яких відбувається в даних системах. На основі експериментальних і літературних даних розраховані константи димеризації та розподілу кислоти для ряду розчинників; встановлено кореляцію між константою розподілу кислоти й певними параметрами органічних розчинників. Розглянуто вплив макроциклічних та ациклічних полієтерів на розподіл трихлорацетатної кислоти; доведено можливість утворення асоціатів кислоти з полієтерами, що здатні екстрагуватися органічними розчинниками. Розраховано та проаналізовано відповідні константи асоціації та константи екстракції. Отримані результати можуть бути використані для розробки ефективних екстракційних систем.

Ключові слова: *трихлорацетатна кислота, краун-етери, поліетери, екстракція.*

Постановка проблеми. Відомо [1], що карбонові кислоти можуть виступати ефективними протийонами при екстракції катіонів металів як комплекси з макроциклічними та ациклічними полієтерами. Для розуміння та можли-

вості передбачення процесів, перебіг яких відбувається в даних екстракційних системах, необхідно знати, яким чином карбонові кислоти розподіляються між органічними розчинниками і водою, а також дослідити фактори, що впливають на цей процес.

Мета статті полягає в дослідженні розподілу трихлорацетатної кислоти між водою й різними органічними розчинниками; вивченні процесів, що відбуваються в даних системах, і встановленні кореляцій між константою розподілу кислоти та певними параметрами розчинників; розгляді впливу макроциклічних і ациклічних поліетерів на розподіл трихлорацетатної кислоти з метою створення ефективних екстракційних систем.

Викладення основних результатів дослідження. Досить перспективним протийоном при екстракції комплексів металів з поліетерами проявила себе трихлорацетатна кислота (НТХА) [2]. У випадку її застосування спостерігається як висока синергетична дія краун-етерів, так і кількісне вилучення ряду металів у широкому інтервалі рН.

У літературі [3] наведено лише окремі, досить суперечливі дані про розподіл НТХА між органічними розчинниками та водою, тому необхідно визначити константи розподілу трихлорацетатної кислоти для ряду розчинників.

Аліфатичні монокарбонові кислоти здатні утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки: в індивідуальному стані та в розчинах вони можуть існувати у вигляді циклічних димерів. При димеризації карбонової кислоти в неводній фазі аналітична концентрація всіх форм кислоти в обох фазах рівна:

$$C_{\text{HA}} = 2[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{o}} + [\text{HA}]_{\text{o}} + [\text{HA}]_{\text{v}} + [\text{A}^-]_{\text{v}}. \quad (1)$$

Розподіл кислот при постійній йонній силі описується таким рівнянням:

$$\text{HA}_{\text{v}} \leftrightarrow \text{HA}_{\text{o}} \quad P_{\text{HA}} = [\text{HA}]_{\text{o}} / [\text{HA}]_{\text{v}}, \quad (2)$$

де P_{HA} — константа розподілу кислоти НА між органічною і водною фазами. При димеризації для органічної фази справедлива рівновага:

$$2\text{HA}_{\text{o}} \leftrightarrow (\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{o}} \quad K_{\text{д}} = [\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{o}} / [\text{HA}]_{\text{o}}^2, \quad (3)$$

де $K_{\text{д}}$ — константа димеризації кислоти в неводному розчиннику.

Аналітичні концентрації карбонової кислоти в органічній і водній фазах в випадку димеризації її тільки в органічній фазі рівні:

$$C_{\text{o}} = [\text{HA}]_{\text{o}} + 2[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{o}} \quad C_{\text{v}} = [\text{HA}]_{\text{v}} + [\text{A}^-]_{\text{v}}. \quad (4)$$

Приведений коефіцієнт розподілу кислоти дорівнює:

$$D = C_{\text{o}} / [\text{HA}]_{\text{v}} = P_{\text{HA}} + 2K_{\text{д}}P_{\text{HA}}^2[\text{HA}]_{\text{v}}. \quad (5)$$

Із рівняння (5) видно, що нахил прямої в координатах D — $[\text{HA}]_{\text{v}}$ має значення $2K_{\text{д}}P_{\text{HA}}^2$, а відрізок, що відсікає ця пряма на осі ординат, чисельно рівний P_{HA} . Це рівняння було покладене в основу для визначення величин P_{HA} і $K_{\text{д}}$.

Рівноважну концентрацію трихлорацетатної кислоти в органічній і водній фазах визначено після їх контакту при різних значеннях вихідної концентрації НТХА у водній фазі. Визначення проводили титруванням стандартним розчином NaOH по фенолфталеїну. Вміст НТХА в органічній фазі визначали таким чином: до аліквотної частини органічної фази додавали кілька мілілітрів води, індикатор і титрували NaOH при енергійному перемішуванні.

При розрахунку P_{HA} і $K_{\text{д}}$ НТХА кількісно враховували дисоціацію кислоти у водній фазі ($K_{\text{д}} = 0,31$ при йонній силі 0,1). Дисоціацією НТХА в органічній фазі при її концентраціях вище 0,01 моль/л можна знехтувати, оскільки навіть в бутанолі $pK_{\text{а}}$ НТХА складає 6,3; в хлороформі і толуолі дисоціація, очевидно, значно нижча.

Отримані з графічних залежностей $D = [\text{HA}]_{\text{в}}$ по розподілу трихлорацетатної кислоти між органічними розчинниками та водою значення P_{HA} приведені в табл. 1 разом з обробленими за тими ж рівняннями літературними даними [3].

Розраховані значення D незначною мірою зростають при збільшенні концентрації кислоти: це явище можна пояснити димеризацією НТХА в органічній фазі. Константи димеризації, отримані з даних по розподілу трихлорацетатної кислоти, також наведені в табл. 1, з якої видно, що НТХА в неоднаковій мірі екстрагується різними органічними розчинниками. Одним із шляхів пояснення таких залежностей є дослідження кореляцій між константами екстракції (в даному випадку константами розподілу) та параметрами, пов'язаними з властивостями розчинника. Для кількісного відображення екстракції різними розчинниками запропоновано цілий ряд параметрів [4].

Таблиця 1. Значення констант димеризації та констант розподілу трихлорацетатної кислоти між водою і органічними розчинниками

Розчинник	E_{T} [4]	BP^* [4]	Δ [4]	$K_{\text{д}}$	$P_{\text{НТХА}}$	
					Експеримент	Розрах. за [3]
Хлороформ	39,1	4,5	9,3	26	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$0,24 \pm 0,04$
Дихлоретан	41,9	3,5	9,9	4,1	$0,206 \pm 0,004$	
Бутанол	50,2		10,7		92 ± 3	
Бензиловий спирт	50,8	9,5				29 ± 5
Толуен	33,9	2,0	8,9	7,4	$0,088 \pm 0,005$	$0,12 \pm 0,02$
0-Нітротоуен		4,1				$0,9 \pm 0,1$
Тетрахлорометан	32,5	1,6	8,6			$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$
Гексан	30,9	-0,4	7,3		$< 10^{-5}$	
Нітробензен	42,0	4,3	10,4			$1,4 \pm 0,2$
Діетиловий етер	34,6	0,8	7,7			68 ± 5

Параметр BP (вплив розчинника) був розрахований емпірично на основі принципу лінійності вільних енергій, суть якого полягає в тому, що в тій чи іншій реакційній серії величина ΔG перебуває в лінійній залежності від ΔG для будь-якої іншої реакційної серії з тим же змінним параметром. Як еталонну реакцію для побудови шкали BP запропоновано екстракцію індикаторних концентрацій $ZnCl_2$ розчином хлористого три-*n*-октиламонію із хлоридної кислоти. Як еталонний розчинник взято бензен, для якого BP прийнято рівним 0. Параметр BP добре описує процес екстракції, якщо він іде за механізмом приєднання чи утворення подвійних солей; при цьому розчинник сольатує лише електрондонорну частину екстрагента. При екстракції за реакціями нейтралізації чи йонного обміну, де визначальною є здатність розчинника стабілізувати йонні пари, замість шкали BP використовують шкалу BP^* . Для побудови шкали параметрів BP^* використані дані про екстракцію HCl розчином трилауриламину в різних розчинниках; як еталонний розчинник взято циклогексан ($BP^* = 0,5$).

Сольватуючі властивості розчинника характеризуються також емпіричним параметром полярності E_T , який вказує на енергію смуги переносу заряду стандартної сполуки 1-етил-4-метоксикарбонілпіридинійодиду в різних розчинниках.

Якщо розподіл трихлорацетатної кислоти розглядати як фізичний процес, що характеризується впливом загальної сольватації молекули речовини, яка екстрагується, то можливо очікувати лінійну кореляцію $\lg P$ з параметрами VP^* і E_T , що характеризують здатність розчинника здійснювати таку сольватацію.

Розподіл являє собою одночасне і взаємне розчинення речовини, яка екстрагується, в двох суміжних рідких фазах. Цікаво було прослідкувати залежність константи розподілу НТХА від параметра, що характеризує розчиняючу (а отже, і екстрагуючу) здатність розчинника. Таким параметром може слугувати параметр розчинності Гільденбранда δ . Розчинність відносно полярних речовин у малополярних розчинниках повинна зростати зі збільшенням значення δ .

Для більшості розглянутих нами розчинників спостерігається гарна кореляція констант розподілу НТХА з параметром VP^* (коефіцієнт кореляції $r = 0,89$), параметром E_T ($r = 0,86$) та параметром δ ($r = 0,89$) (рис. 1). Як видно, параметри VP^* і E_T подібним чином описують вплив розчинника на розподіл НТХА. Це може бути підтвердженням раніше зробленого припущення про лінійну залежність цих параметрів. Кореляція констант розподілу НТХА з параметрами VP^* , E_T і δ може також слугувати основою для якісної оцінки доцільності використання того чи іншого розчинника в екстракційних системах, які містять трихлорацетатну кислоту.

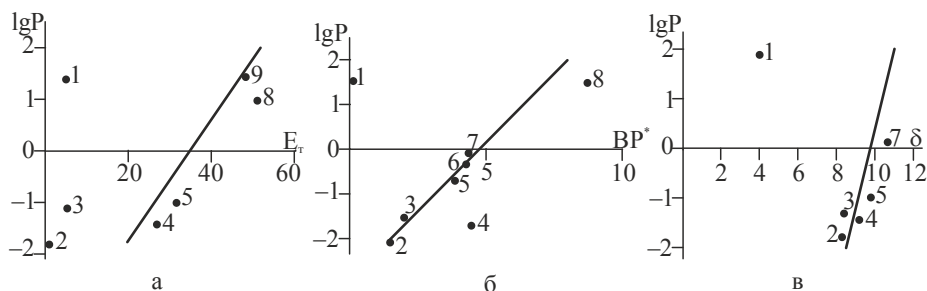


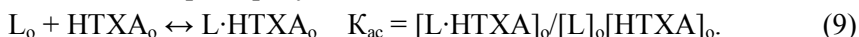
Рис. Залежність константи розподілу НТХА від параметрів, що характеризують вплив розчинника: а — E_T , б — VP^* , в — δ ; де 1 — діетиловий етер; 2 — тетрахло-
метан; 3 — толуен; 4 — хлороформ; 5 — дихлоретан; 6 — нітротолуен; 7 — нітробензен;
8 — бензиловий спирт; 9 — бутанол

У розглянутих нами системах із загального ряду розчинників випадає діетиловий етер, який має досить високі значення параметрів VP^* , E_T і δ (рис.). Відсутність кореляції для діетилового етеру, ймовірно, можна пояснити його здатністю до взаємодії з НТХА [5]. Це дало змогу припустити можливість взаємодії трихлорацетатної кислоти з етерами різної природи, в тому числі можливість утворення в органічній фазі асоціатів НТХА з макроциклічними та ациклічними поліетерами.

Нами досліджено вплив поліетерів 18С6 та ПЕГ-1500 на розподіл НТХА в різні органічні розчинники. Процеси, що відбуваються в даному випадку в системі, можна описати таким чином:



Утворення в органічній фазі асоціату трихлорацетатної кислоти з поліетерами кількісно характеризується константою асоціації:



Аналогічно загальноприйнятим константам екстракції металів [6] константу екстракції кислоти в даній системі можна записати так:



Виразивши рівноважні концентрації в рівнянні (10) через відповідні константи (6—9), отримуємо:



Рівняння (9) та (11) були використані нами для розрахунку K_{ac} та K_{ex} НТХА з поліетерами.

Для вивчення розподілу трихлорацетатної кислоти в ділильну лійку вносили необхідну кількість водного розчину НТХА, змінну кількість розчину поліетера, доводили об'єм водної фази до 10 мл і екстрагували протягом 2 хв 10 мл органічного розчинника. Вміст НТХА в рівноважних фазах після їх розділення визначали титруванням розчином NaOH по фенолфталеїну.

Розрахунки показали, що отримані експериментальні дані по розподілу трихлорацетатної кислоти між водою й органічними розчинниками досить добре відповідають запропонованій моделі, включно до концентрацій поліетера і НТХА 0,1—0,2 моль/л. Постійність значень K_{ac} , розрахованих за даними по розподілу (табл. 2), може слугувати підтвердженням правильності прийнятого складу асоціату в цих концентраційних умовах.

Таблиця 2. Значення констант асоціації та констант екстракції трихлорацетатної кислоти з поліетерами в різних розчинниках

Система	Розчинник	K_{ac}	K_{ex}
НТХА — ПЕГ-1500	Хлороформ	$(3,75 + 0,09) \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^2$
НТХА — 18С6	Хлороформ	$(1,01 + 0,04) \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^2$
НТХА — 18С6	Толуол	$(2,12 + 0,15) \cdot 10^3$	$6,3 \cdot 10^2$
НТХА — 18С6	Бутанол	$1,5 + 1,0$	$4,6 \cdot 10^2$
НТХА — 18С6	Дихлоретан	$(6,2 + 0,2) \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^2$

Цікаво, що величини K_{ex} (табл. 2), розраховані для абсолютно різних за своїми властивостями розчинників, відрізняються дуже мало. Не проявляється в даному випадку і макроциклічний ефект, навпаки, найбільші значення K_{ac} та K_{ex} спостерігаються для ациклічного поліетера ПЕГ-1500. У даному випадку, ймовірно, більш суттєвим є збільшення числа оксиетиленових груп: 35 в ПЕГ-1500 замість 6 у 18С6.

Висновки

На основі отриманих даних можлива розробка методик виділення трихлорацетатної кислоти із водних розчинів, що містять різні домішки, шляхом екстракції її малорозчинними у воді ефірами або ж екстракцією як асоціатів з макроциклическими чи ациклическими поліетерами різними органічними розчинниками.

Література

1. Назаренко А.Ю. Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ-1500 / А.Ю. Назаренко, О.И. Крониковский, В.В. Сухан // Журнал неорганической химии. — 1987. — Том 32, № 9. — С. 2233—2237.
2. Сухан В.В. Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона / В.В. Сухан, О.И. Крониковский, А.Ю. Назаренко // Журнал аналитической химии. — 1988. — Том XLIV, № 11. — С. 1953—1958.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа / Ю.А. Золотов. — Москва : Высшая школа, 2012. — 454 с.
4. Абрамов А.А. Экстракция катионов краун-эфиром / А.А. Абрамов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. — 2000. — Том 41, № 1. — С. 3—15.
5. Якшин В.В. Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эфиром / В.В. Якшин // Химия и технология экстракции. — Москва : РХТУ, 2001. — Том 1. — С. 39—47.
6. Якшин В.В. Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, С.М. Плужник-Гладырь, С.А. Котляр // Макрогетероциклы. — 2010. — Том 3 (2—3). — С. 114—120.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ ВОДОЙ И ОРГАНИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

О.И. Крониковский, Е.А. Котляр, В.В. Диденко, Е.П. Крониковская
Национальный университет пищевых технологий

В статье исследовано распределение трихлоруксусной кислоты между водой и органическими растворителями. Предложена схема процессов, протекающих в данных системах. На основании экспериментальных и литературных данных рассчитаны константы димеризации и распределения кислоты для ряда растворителей. Рассмотрено влияние макроциклических и ациклических полиэфиров на распределение трихлоруксусной кислоты; доказана возможность образования ассоциатов кислоты с полиэфирами, способных экстрагироваться органическими растворителями. Рассчитаны и проанализированы соответствующие константы ассоциации и константы экстракции. Полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных экстракционных систем.

Ключевые слова: трихлоруксусная кислота, краун-эфиры, полиэфиры, экстракция.