

УДК 546.36 +544.273+ 541.12.038

**Галина МІДЯНА¹, Роман МАКІТРА¹, Дмитро БРИК², Соломія КАЛЬМУК²,
Олена ПАЛЬЧИКОВА²**

ВПЛИВ ОРГАНІЧНОЇ ФАЗИ НА ЕКСТРАКЦІЮ ІОНІВ ЦЕЗІЮ ТА РУБІДІЮ ФЕНОЛАМИ

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України,
вул. Наукова, 3^а, 79053 Львів, Україна
e-mail: gmidyana@gmail.com

²Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, Львів 79053, Україна

Ефективним методом концентрування сполук цезію є їхня екстракція з водного середовища розчинами вищих алкіл-фенолів в органічних розчинниках. Коефіцієнти розподілу K залежать від структури екстрагента та від природи розчинника. Вплив фізико-хімічних характеристик розчинників на величину K може бути адекватно узагальнений лінійними багатопараметровими рівняннями.

Ключові слова: рівняння Коппеля-Пальма, багатопараметрові рівняння, розчинники, розподіл іонів.

Особливо значні успіхи в дослідженні рушійних сил ферментативного каталізу були досягнуті у випадку Хімотрипсину. Хімотрипсин – це ендопептидаза, яка в пептидах розщеплює пептидні зв'язки.

Цезій та його сполуки мають все ширше застосування у виробництві фотоелементів, газосвітних трубок, оптичних призм, у медицині. Також ведуться дослідження з використанням цезію у каталізі і як паливо в йонних двигунах. Однак він є досить рідким елементом – вміст цезію в літосфері оцінюють на $7 \cdot 10^{-4}$ % (тобто на рівні з молібденом, торієм чи ртуттю). Щоправда, цезій концентрується в деяких породах, особливо у вивержених, деяких кислих сланцях і кам'яному вугіллі. Як мінерали-концентратори розглядають також алюмосилікати: лепідоліт чи ціннвальдіт, які є основною сировиною для одержання цезію. І в них вміст цезію був переважно у межах $(1-5) \cdot 10^{-1}$ %.

Основною проблемою у виділенні цезію є те, що його сполуки зазвичай супроводжуються переважаючими кількостями близьких до нього за властивостями сполук рубідію та калію.

Іншим потенційним джерелом одержання цезію є солеві розсоли, в які він потрапляє в процесі вивітрювання порід і мінералів, а також поклади калійвмісних мінералів – сильвіну та карналіту. Хоча вміст хлориду цезію там мінімальний ($\geq 2 \cdot 10^{-3}$ %), і внаслідок великотонажного одержання калійних добрив, розсоли, які відходять, теж можуть бути джерелом одержання цезію.

Варто ще згадати, що в останні десятиліття, у зв'язку з розвитком ядерної енергетики та застосуванням радіоактивних джерел у промисловості, стає можливою загроза появи у водах і ґрунтах радіоактивного ізотопу цезію ^{137}Cs .

Отож, важливою є проблема аналітичного визначення сполук цезію у мінералах, водах і технологічній сировині. Однак таке визначення ускладнене паралельною наявністю сполук рубідію, аналітичні форми якого здебільшого такі самі, як у цезію (хлорплатинати, перхлорати). Враховуючи, що вміст рубідію в зразках звичайно суттєво більший, ніж цезію, доцільно розробити методи його попереднього концентрування. Ефективним методом концентрування сполук цезію є їхня екстракція з водних розчинів. Цьому питанню присвячено багато експериментальних досліджень, особливо ефективними екстрагентами виявились фенол та алкілфеноли [1, 2] у слабколужному середовищі. Щоправда, як екстрагенти досліджували також і сполуки інших класів, наприклад, фосфомолібденову кислоту, але її ефективність менша [3].

Оскільки сам фенол і більшість його похідних при кімнатній температурі є твердими тілами, то їх використовують у вигляді розчинів в органічних рідинах. Підтверджено, що величина коефіцієнта розподілу K йона цезію суттєво залежить від основності водної фази, а також структури активного екстрагента – фенолу [2, 4, 5]. Найдетальніше вплив структури фенолів і розчинників на величину K йонів Cs^+ та Rb^+ вивчено у [2]. Там визначено розподіл цих йонів між розчином NaOH і розчинами 9 фенолів, від *n*-крезолу до *n*-нонілфенолу у 8–15 розчинниках. Автори виявили, що екстрагувальна здатність фенолів зростає з довжиною алкільного ланцюга у *para*-положенні: коли для крезолів значення K йонів Cs^+ зазвичай <1 , то при кількості вуглеців у заміснику вище семи $K > 1$ і навіть вище десяти. Однак наявність замісника не в *para*-, а *ortho*-положенні до оксигрупи різко знижує значення K .

Суттєво впливає на процес екстракції також природа органічної фази – залежно від розчинника значення коефіцієнта розподілу йонів Cs^+ можуть змінюватись в 5–10 і більше разів. Цікаво те, що паралельно відбувається зміна K розподілу йона Rb^+ , проте ці величини в 4–8 разів нижчі, ніж K йонів Cs^+ . Завдяки цьому можливе збагачення водних розчинів цим йоном і часткове розділення йонів Cs^+ та Rb^+ . Але в розглянутих дослідженнях дотепер не визначено надійного зв'язку між величинами K і такими характеристиками розчинників, як їхня діелектрична проникність ϵ , параметр розчинності Гільдебрандта δ [6] чи параметр електрофільності Райхардта E_T [4, 7]. Максимальні значення K спостерігаються для малополярних вуглеводнів і CCl_4 , а для деяких розчинників значення K лінійно зменшуються з збільшенням їх E_T . Водночас одним з кращих розчинників є полярний нітробензол [4]. Очевидно, таке неузгодження зумовлене одночасною реалізацією в розчинах різнотипних видів сольватаційних процесів внаслідок специфічних і не специфічних взаємодій, а величина K визначатиметься їхньою сумарною дією. Для адекватного узагальнення залежності K від характеристик розчинників треба згідно з принципом лінійності вільних енергій (ЛВЕ), враховувати усі сольватаційні ефекти, а також і можливий вплив інших чинників, таких як самоасоціація (когезія) розчинників [4, 8].

Ми з'ясували [8], що для узагальнення впливу розчинників на поведінку розчинених речовин (солютів), у тім числі і на коефіцієнти їхнього розподілу між двома фазами, які не змішуються, найліпші результати дає шестипараметрове рівняння (1)

$$\lg K = a_0 + a_1 f(n^2) + a_2 f(\varepsilon) + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 + a_6 V_M, \quad (1)$$

У цьому рівнянні n – показник заломлення світла органічних розчинників; ε – діелектрична проникність, яка визначає їхню поляризованість і полярність, відповідальні за неспецифічну сольватацію солітів; B – основність розчинників за Пальмом і E_T – їхня електрофільність за Райхардтом, що, відповідно, характеризують здатність розчинників до специфічної сольватації; δ^2 – квадрат параметра розчинності рідин, пропорційний до енергії когезії середовища з мольним об'ємом V_M . Усі ці характеристики брали оглядів [9, 10]. Коефіцієнти значимості поодиноких членів рівняння a_i одержують при комп'ютерному узагальненні наявних експериментальних значень $\lg K$ для низки органічних розчинників. Сама методика розрахунку згідно з рекомендаціями Секції з кореляційного аналізу в хімії при ІОПАК [11]. Такий підхід ми успішно застосували при узагальненні експериментальних даних з розподілу між водною та органічною фазами фенолів [12], карбонових кислот [13] і деяких інших речовин.

Щоб перевірити, чи вищеописаний метод узагальнення даних з розподілу речовин між двома фазами буде придатний і у випадку йонів I групи, ми розглянули дані з екстракції йонів Cs^+ та Rb^+ розчинами деяких фенолів. На підставі даних праці [2] (табл.1) ми подали величини K_{Cs^+} і K_{Rb^+} між 0,1 М водним розчином NaOH та одномолярними розчинами в органічних розчинниках двох «добрих» екстрагентів – *n*-трет-октилфенолу та *n*-*n*-нонілфенолу, а також одного «поганого» екстрагента – *n*-крезолу. Узагальнюючи ці дані, одержали такі результати: екстрагувальна здатність *n*-крезолу зростає з полярністю розчинників (нітробензол, хлороформ), однак зменшується з їхньою електрофільністю (спирти) – мабуть, внаслідок блокування груп OH фенолу через утворення водневих зв'язків. Значення $\lg K$ для усіх 11 розчинників задовільно узагальнено рівнянням (2)

$$\lg K = 7,9242 - (4,8462 \pm 3,6694)f(n^2) + (16,4483 \pm 2,4268)f(\varepsilon) + (0,0032 \pm 0,0019)B - (0,3265 \pm 0,0583)E_T - (0,0012 \pm 0,0010)\delta^2 - (0,0015 \pm 0,0021)V_M. \quad (2)$$

Рівняння характеризується множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,9770$ і середньоквадратичним відхиленням $S = \pm 0,1437$.

Однак великі значення стандартних відхилень при коефіцієнтах деяких членів регресії дають підстави припустити їхню незначимість. Перевірка їхньої значимості шляхом почергового виключення поодиноких членів рівняння згідно з [8, 11] приводить до адекватного двохпараметрового рівняння (3)

$$\lg K = -4,1266 + (12,3934 \pm 1,0820)f(\varepsilon) - (0,2374 \pm 0,0200)E_T \quad (3)$$

$R 0,9669; \quad s \pm 0,1718.$

Ці самі чинники є значимими при узагальненні даних з розподілу йонів Rb^+ . Проте для усіх 11 екстрагентів R дорівнює всього 0,9122 і для одержання задовільного значення R треба виключити з розгляду дані для нітрометану

$$\lg K = 6,0813 - (19,2446 \pm 5,1414)f(n^2) + (7,4078 \pm 3,4101)f(\varepsilon) - (0,0037 \pm 0,0028)B - (0,2366 \pm 0,0681)E_T + (0,0109 \pm 0,0036)\delta^2 + (0,0029 \pm 0,0024)V_M \quad (4)$$

$R 0,9613; \quad s \pm 0,1635$

і після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 8,7579 - (19,2678 \pm 5,7289)f(n^2) + (11,1318 \pm 1,9003)f(\varepsilon) -$$

$$- (0,3063 \pm 0,0421)E_T + (0,0077 \pm 0,0032)\delta^2 \quad (5)$$

$$R 0,9513; s \pm 0,1831.$$

У табл. 2 подано порівняння експериментальних і розрахованих за рівняннями (3) і (5) значень $\lg K$ йонів Cs^+ , Rb^+ , а також розходження між цими величинами $\Delta \lg K$. Як бачимо, в більшості випадків ці розходження перебувають у границях $\pm S$ і не перевищують $\pm 2S$ (виняток – виключені з загального розрахунку значення $\lg K$ для Rb^+ в нітротетані).

Також дані для октил- та нонілфенолів можуть бути узагальнені за допомогою рівнянь типу (1), правда значимість поодиноких сольватаційних чинників там інша, що свідчить про різний вплив алкільних замісників. Для *трет-н*-октилфенолу для екстракції цезію отримуємо рівняння (6)

$$\lg K = 0,6621 - (1,0771 \pm 5,1864)f(n^2) - (2,1237 \pm 1,0193)f(\varepsilon) - (0,0081 \pm 0,0008)B -$$

$$- (0,0544 \pm 0,0547)E_T + (0,0085 \pm 0,0029)\delta^2 + (0,0041 \pm 0,0026)V_M \quad (6)$$

$$R 0,9886; s \pm 0,1608$$

і після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 0,0296 - (2,9807 \pm 0,9159)f(\varepsilon) - (0,0085 \pm 0,0007)B + (0,0061 \pm 0,0008)\delta^2 \quad (7)$$

$$R 0,9817; s \pm 0,3549.$$

А для Rb^+ :

$$\lg K = 2,5837 - (8,2142 \pm 5,6494)f(n^2) - (1,1481 \pm 1,1103)f(\varepsilon) - (0,0082 \pm 0,0009)B -$$

$$- (0,1089 \pm 0,0596)E_T + (0,0117 \pm 0,0032)\delta^2 + (0,0032 \pm 0,0028)V_M \quad (8)$$

$$R 0,9862; s \pm 0,1752$$

І після виключення малозначимих членів

$$\lg K = 1,1046 - (0,0078 \pm 0,0010)B - (0,0979 \pm 0,0385)E_T + (0,0083 \pm 0,0017)\delta^2 \quad (9)$$

$$R 0,9764; s \pm 0,2287.$$

Тобто, в обидвох випадках чинники специфічної сольватації фенолу розчинником протидіють взаємодії катіона одновалентного металу з фенолом. Напевно це пов'язано з частковим переходом комплексу фенол-розчинник у водну фазу. Водночас самоасоціація органічної фази протидіє такому процесу.

Подібні, хоча менш задовільні, результати одержано і для екстракції *n*-нонілфенолом. Тому що дані для Cs^+ узагальнюються рівнянням з $R 0,8419$, з обчислень виключено величину $\lg K$ для нітробензолу, яка найбільше відхиляється

$$\lg K = -3,5506 + (3,9398 \pm 1,8176)f(n^2) - (8,3110 \pm 1,2843)f(\varepsilon) - (0,0065 \pm 0,0013)B +$$

$$+ (0,1783 \pm 0,0361)E_T - (0,0029 \pm 0,0010)\delta^2 + (0,0047 \pm 0,0021)V_M \quad (10)$$

$$R 0,9778; s \pm 0,1362,$$

а після виключення малозначимих членів рівняння одержуємо

$$\lg K = -0,6672 - (6,6052 \pm 1,7895)f(\varepsilon) - (0,0040 \pm 0,0017)B +$$

$$+ (0,1319 \pm 0,0496)E_T - (0,0033 \pm 0,0014)\delta^2 \quad (11)$$

$$R 0,9503; s \pm 0,2022.$$

У випадку Rb^+ одержане узагальнення даних для 12 розчинників також дає вираз з незадовільним значенням $R = 0,8316$; а після виключення даних по $\lg K$ для нітробензолу

$$\lg K = -4,2811 + (2,0278 \pm 1,9591)f(n^2) - (7,9546 \pm 1,3844)f(\varepsilon) - (0,0065 \pm 0,0014)V + (0,1915 \pm 0,0389)E_T - (0,0035 \pm 0,0010)\delta^2 + (0,0069 \pm 0,0022)V_M \quad (12)$$

$R 0,9778; s \pm 0,1362,$

а після виключення малозначимих членів рівняння отримуємо

$$\lg K = -1,3387 - (6,2283 \pm 2,0029)f(\varepsilon) - (0,0037 \pm 0,0019)V + (0,1299 \pm 0,0556)E_T - (0,0036 \pm 0,0016)\delta^2 \quad (13)$$

$R 0,9386; s \pm 0,2264.$

Отже, дані по коефіцієнтах розподілу йонів Cs^+ та Rb^+ між розчинами фенолів в органічних розчинниках та водними розчинами лугів залежать від фізико-хімічних параметрів органічної фази і можуть бути узагальнені за допомогою лінійних багатопараметрових рівнянь, що дає змогу прогнозувати значення K для інших, недосліджених органічних фаз.

Таблиця 1

Коефіцієнти розподілу K йонів Cs^+ та Rb^+ між 1 М розчинами фенолів в органічних розчинниках та 0,1 М водними розчинами NaOH (згідно з [2])

Номер за пор.	Розчинник	<i>n</i> -крезол		<i>n</i> -третоктилфенол		<i>n</i> - <i>n</i> -онілфенол	
		Cs^+	Rb^+	Cs^+	Rb^+	Cs^+	Rb^+
1	<i>n</i> -Гептан	–	–	12,4	2,6	17,3	3,3
2	Циклогексан	0,36	0,054	10,2	2,3	17,3	3,4
3	Декалін	0,24	0,046	27,0	5,0	18,5	3,8
4	Бензол	0,07	0,008	8,0	1,1	5,7	0,91
5	<i>m</i> -Ксилол	0,062	0,007	6,8	0,96	5,1	0,84
6	Хлороформ	0,15	0,023	5,3	1,1	6,4	1,2
7	CCl_4	0,21	0,035	12,6	2,8	16,0	3,2
8	<i>n</i> -Октанол	0,011	0,002	0,65	0,14	–	–
9	Циклогексанол	0,060	0,0010	0,82	0,19	0,52	0,12
10	Бензиловий спирт	–	–	2,7	0,41	2,4	0,47
11	Метилізобутилкетон	–	–	0,035	0,006	–	–
12	Ізопропіловий ефір	–	–	0,009	0,002	–	–
13	Нітрометан	0,77	0,013	–	–	0,33	0,058
14	Нітробензол	2,80	0,49	20,7	3,8	22,3	4,7
15	<i>o</i> -Нітротолуол	1,4	0,25	8,8	1,7	0,76	0,15

Порівняння одержаних рівнянь дає змогу зробити висновок про принципову різницю екстрагуювальної здатності низькомолекулярного *n*-крезолу порівняно з фенолами з більшими алкілними замісниками. Якщо в першому випадку збільшення полярності розчинника приводить до підвищення величин K для йонів Cs^+ і Rb^+ , то для вищих алкілфенолів ефект зростання полярності розчинників проти-

лежний. Також можна зазначити, що для обох вивчених йонів знаки при поодиноких членах рівнянь практично такі самі, тобто вплив поодиноких характеристик розчинників на процес екстракції для Cs⁺ і для Rb⁺ однаковий.

Таблиця 2

Експериментальні та розраховані за рівняннями (3) і (5) значення lgK розподілу йонів Cs⁺ та Rb⁺ між розчинами *n*-крезолу в органічних розчинниках і водно-лужною фазою

Номер за пор.	Розчинник	Cs ⁺			Rb ⁺		
		lgK _{експ.}	lgK _{розн.}	ΔlgK	lgK _{експ.}	lgK _{розн.}	ΔlgK
1	Циклогексан	-0,4437	-0,6965	-0,2528	-1,2676	-1,2114	0,0562
2	Декалін	-0,6198	-0,5938	-0,0259	-1,3372	-1,3736	-0,0363
3	Бензол	-1,1549	-1,1583	-0,0034	-2,0969	-2,1225	-0,0256
4	<i>n</i> -Ксилол	-1,2076	-0,8915	0,3161	-2,1549	-2,0327	0,1222
5	Хлороформ	-0,8239	-0,7142	0,1097	-1,6383	-1,6084	0,0299
6	CCl ₄	-0,6778	-0,7609	-0,0831	-1,4559	-1,5765	-0,1206
7	Циклогексанол	-1,2218	-1,4105	-0,1887	-2,0000	-1,9056	0,0944
8	<i>n</i> -Октанол	-1,9586	-2,0007	-0,0421	-2,6990	-2,7728	-0,0738
9	Нітрометан	-1,1135	-0,9063	0,2072	-1,8861*	0,6707	2,5568
10	Нітробензол	-0,4472	0,2857	-0,1614	-1,3098	0,9790	0,3308
11	<i>o</i> -Нітротолуол	-0,1461	0,2187	0,0726	-0,6021	-0,9793	-0,3772

*Дані, які виключені з розрахунку.

ЛІТЕРАТУРА

1. Экстракция металлов фенолами / *Р.В. Николаев* – Новосибирск.: Наука, Сибир. отд., 1976. – 190 с.
2. *Konecny S., Sistkova A.* Extraktion von caesium- und rubidiumionen mit phenolen aus alkalischem medium // Collect. Czechosl. Chem. Commun. – 1967. – Vol. 32, № 5. – P. 1938–1946.
3. *Rais J., Poděšva S., Kyrs M.* The extraction of cesium with nitrobenzene in the presence of phosphomolybdic acid // Anal. Chem. Acta. – 1966. – Vol. 36, № 2. – P. 90–96.
4. *Резник А.М., Розен А.М., Абишева З.С.* Влияние органических растворителей на экстракцию цезия пара-алкилфенолами // Журн. неорган. химии – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 1140–1146.
5. *Кузнецова Е.М., Клиновская Т.В., Панченков Г.М.* // Журн. физ. химии – 1970. – Т. 44, № 9. – С. 2228–2232.
6. *Букин В.И., Гранат Д.А., Килихевич А.Е. и др.* Влияние растворителей на экстракцию цезия некоторыми соединениями фенольного типа // Журн. неорган. химии – 1977. – Т. 22, № 10. – С. 2796–2799.
7. *Reichardt C.* Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 630 p.
8. *Makitra R.G., Turovskiy A.A., Zaikov G.E.* – Correlation Analysis in Chemistry of Solutions. Utrecht-Boston – VSP – 2004. – 320 p.
9. *Макитра Р.Г., Пирог Я.Н., Кивелюк Р.Б.* Важнейшие характеристики растворителей, применяемые в уравнениях ЛСЭ // Деп. в ВИНТИ №628 – В86, М., 1986. 34 с.

10. *Abboud J.L.M., Notario R.* Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bond donor solvents// *Pure Appl. Chem.* – 1999. – Vol. 71, № 4. – P. 645–718.
11. Recommendations for reporting the results of correlation analysis in chemistry using regression analysis // *Quant. Struct. – Act. Relat.* – 1985. – Vol. 4, N 1. – P. 29.
12. *Майкут О., Пальчикова О., Брик Ж., Макитра Р.* Залежності розподілу одноатомних фенолів між водою та органічними рідинами // *Гелогія і геохімія горючих копалин.* – 2010. – № 2(151). – С. 58–63.
13. *Макитра Р.Г., Мидяна Г.Г., Пальчикова Е.Я., Шепарович Р.Б.* Влияние свойств экстрагентов на распределение карбоновых кислот // *ЖФХ.* – 2009. – Т. 83, № 12. – С. 2347–2351.

SUMMARY

*Galyna MIDYANA*¹, **Roman MAKITRA**¹, *Dmytro BRYK*², *Solomiya KAL'MUK*², *Olena PAL'CHIKOVA*²

AN INFLUENCE OF ORGANICS PHASE ON EXTRACTION OF CAESIUM AND RUBIDIUM IONS BY PHENOLS

¹ *Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels in POCC,
National Academy of Science of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine*

² *Institute of geology and geochemistry of combustible minerals
National Academy of Sciences of Ukraine
3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine*

The effective method of the cesium compounds concentrating is their extraction from aqueous medium by solutions of the higher alkylphenols in organic solvents. The values of the distribution coefficients *K* depend both on the structure of the extracting agent and on nature of solvent. An influence of the physical-chemical characteristics of the solvents on the values *K* may be adequate generalized by means of the linear multiparametric equations.

Keywords: Koppel-Palm equation, multiparametric equations, solvents, distribution of ions.

Стаття надійшла 20.06.2014.
Після доопрацювання 16.11.2014.
Прийнята до друку 15.01.2015.