

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
INSTYTUT CHEMII NIEORGANICZNEJ I METALURGII
PIERWIASTKÓW RZADKICH

P R A C A D O K T O R S K A

Barbara WIONCZYK

Instytut Przemysłu Skórzanego, Łódź

**KONCENTROWANIE I WYDZIELANIE
ZWIĄZKÓW CHROMU(III) I CHROMU(VI)
Z ROZCIEŃCZONYCH ROZTWORÓW WODNYCH
METODĄ EKSTRAKCJI**

Promotor: dr hab. inż. Wiesław APOSTOLUK,
prof. Politechniki Wrocławskiej

Wrocław - Łódź 2001

*Pamięci mojej Mamy
pracę tę poświęcam*

PODZIĘKOWANIA

***S**kładam serdeczne podziękowania:*

Mojemu Promotorowi

Panu prof. dr hab. inż. Wiesławowi APOSTOLUKOWI za współpracę oraz cenne rady i uwagi, życzliwość, a także za pomoc w wyborze kierunku badań i w nadaniu ostatecznego kształtu tej pracy.

DYREKCJI Instytutu Przemysłu Skórzanego za wyrozumiałość i umożliwienie mi wykonania tej pracy oraz KOLEŻANKOM i KOLEGOM, którzy pomogli i ułatwili mi zrealizowanie niektórych jej etapów.

Kierownikowi Zakładu Hydrometalurgii Politechniki Wrocławskiej
Panu prof. dr hab. inż. Witoldowi CHAREWICZOWI

oraz PRACOWNIKOM tego Zakładu
za życzliwość, cenne rady i dyskusje w trakcie realizowania przeze mnie tej pracy.

Pani prof. dr hab. Marii CIEŚLAK-GOLONKA za owocne dyskusje i cenne wskazówki.

Mojej RODZINIE i PRZYJACIOŁOM za cierpliwość, pomoc i psychiczne wsparcie.

Komitetowi Badań Naukowych za grant Nr 7 TO8E 043 10.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	1
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	4
2. 1. Niektóre aspekty chemii roztworów wodnych związków chromu(III) i chromu(VI)	
chromu(III) i chromu(VI)	4
2. 1. 1. Związki Cr(III) w roztworach wodnych	4
2. 1. 2. Związki Cr(VI) w roztworach wodnych	10
2. 2. Ekstrahenty stosowane do wydzielania związków chromu(III) i chromu(VI) z roztworów wodnych	12
2. 2. 1. Ekstrahenty związków Cr(III)	12
2. 2. 2. Ekstrahenty związków Cr(VI)	17
2. 3. Właściwości ekstrakcyjne czwartorzędowych soli amoniowych	23
2. 4. N-tlenki pochodnych zasad heterocyklicznych	37
2. 5. Wpływ rozcieńczalników na równowagi w układach ekstrakcyjnych w ujęciu modelu Kamleta - Tafta	39
3. TEZY PRACY. CEL I ZAKRES BADAŃ	42
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	44
4. 1. Metodyka badań	44
4. 1. 1. Odczynniki	44
4. 1. 2. Aparatura	45
4. 1. 3. Wykonanie badań	46
4. 1. 3. 1. Przygotowanie faz wodnych	46
4. 1. 3. 2. Przygotowanie faz organicznych	46
4. 1. 3. 3. Badania równowag ekstrakcji chromu(III) i chromu(VI).	47
4. 1. 3. 4. Wyznaczanie warunkowych stężeńowych stałych podziału chlorku trioktylometyloamoniowego i warunkowych stężeńowych stałych ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-}	48
4. 1. 3. 5. Wyznaczanie warunkowych stężeńowych stałych podziału i protonowania N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny	49
4. 2. Metody analityczne	49
5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA	54
5. 1. Ekstrakcja związków chromu(III)	54

5. 1. 1. Parametry procesu ekstrakcji związków chromu(III) z roztworów zasadowych czwartorzędowymi solami amoniowymi	54
5. 1. 2. Analiza równowag i zjawisk w badanych układach ekstrakcyjnych chrom(III) - NaOH - TOMA-Cl - n-heptan - n-dekanol	71
5. 1. 2. 1. Wyznaczanie stechiometrii kompleksów Cr(III) w fazie organicznej oraz ich warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji	71
5. 1. 2. 2. Wpływ siły jonowej faz wodnych i agregacji wolnej soli amoniowej w fazie organicznej na równowagi ekstrakcji anionów tetrahydroksochromianowych(III)	79
5. 1. 2. 3. Równowagi towarzyszące ekstrakcji Cr(III) z roztworów zasadowych	87
5. 1. 2. 4. Wyznaczanie warunkowych stałych podziału tetrahydrokso- chromianu(III) trioktylometyloamoniowego oraz warunkowych stałych ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) wodorotlenkiem i siarczanem TOMA	95
5. 1. 2. 5. Bilans związków amoniowych w stanie równowagi w bada- nych układach ekstrakcyjnych oraz oszacowanie stopnia polimeryzacji kompleksów Cr(III) w fazie organicznej.	98
5. 1. 3. Analiza porównawcza elektronowych widm absorpcyjnych faz wodnych i organicznych w układach ekstrakcyjnych Cr(III) - NaOH - Aliquat 336 - n-heptan - n-dekanol	106
5. 1. 4. Odzysk chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej metodą ekstrakcji z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br jako ekstrahentów	122
5. 2. Ekstrakcja związków chromu(VI)	123
5. 2. 1. Równowagi podziału N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny (TDPNO) w układach rozcieńczalnik organiczny - roztwory (Na,H) ₂ SO ₄	123
5. 2. 2. Zdolności ekstrakcyjne N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny względem związków chromu(VI)	128
5. 2. 3. Interpretacja równowag ekstrakcji chromu(VI) z roztworów kwasu siarkowego	135
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	143
7. LITERATURA	150

Wykaz ważniejszych symboli, synonimów i oznaczeń

A^-, X^-	– aniony
HA^+, B^+	– kationy
M^{n+}	– kation metalu
R_4N^+	– kation amoniowy
L	– cząsteczki N-tlenków pochodnych zasad heterocyklicznych
c	– stężenie molowe, M
M	– symbol stężenia molowego, mol/dm ³
I	– siła jonowa roztworu wodnego, M
K	– stała równowagi
K_{ex}	– stała ekstrakcji
K_{ex/A^-}	– stała ekstrakcji anionowymiennej
K_H	– stała protonowania
K_a	– stała dysocjacji, $K_a = K_H^{-1}$
K_{DR}	– stała podziału ekstrahenta
K_{DC}	– stała podziału kompleksu
D	– stosunek podziału
$\alpha_{A/B}$	– współczynnik rozdziału substancji A i B, $\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$
%E	– wydajność (procent) ekstrakcji
%RE	– wydajność (procent) reekstrakcji
$\Delta G^0_{hydr.}$	– entalpia swobodna hydratacji, kJ/mol
T	– temperatura bezwzględna
n, m, x	– współczynniki stechiometryczne
R^2	– współczynnik determinacji
s.d.	– odchylenie standardowe
F	– funkcja Fishera-Snedecora
N	– liczba punktów doświadczalnych
V_x	– objętość molowa, cm ³ mol ⁻¹
π^*, α, β	– bezwymiarowe parametry solwatochromowe rozpuszczalników
δ_H^2	– gęstość energii kohezji rozpuszczalników, MJ/m ³
ε	– molowy współczynnik absorpcji, dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹
λ	– długość fali, nm
σ	– liczba falowa, cm ⁻¹
TBP	– tri-n-butylofosforan
D2EHFA	– kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy
M2EHFA	– kwas mono-(2-etyloheksylo)fosforowy
Cyanex 272	– kwas di-(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy
DNNSA	– kwas 5,8-dinonylnaftalenosulfonowy
EDTA $\equiv$ H ₄ Y	– kwas etylenodiaminotetraoctowy
DCTA	– kwas 1,2-diaminocykloheksanotetraoctowy

TOPO	– tlenek tri-n-oktylofosfiny
TOA	– tri-n-oktyloamina
TIOA	– triizooktyloamina
TOMA-Cl	– chlorek trioktylometyloamoniowy (Aliquat 336)
BDDMA-Br	– bromek benzylododecyldimetyloamoniowy (Sterinol)
TDPNO	– N-tlenek 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny

Indeksy

a	– faza wodna
o	– faza organiczna
0	– stan początkowy
r	– stan równowagi
kpl	– kompleks

1. WSTĘP

Chrom i jego związki mają duże znaczenie przemysłowe i są stosowane między innymi w hutnictwie, przemyśle metalurgicznym, chemicznym i garbarskim. Jednak znaczna część związków tego metalu gromadzi się w ciekłych i stałych odpadach, powstających w różnych procesach produkcyjnych. Odprowadzanie takich odpadów do środowiska naturalnego powoduje zanieczyszczenie gleb, wód gruntowych i powierzchniowych związkami chromu.

W środowisku naturalnym chrom występuje najczęściej na +2, +3 i +6 stopniu utlenienia, tworząc różne jony kompleksowe, których rodzaj uzależniony jest od odczynu środowiska. Głównymi czynnikami wpływającymi na formy i sorpcję chromu w glebach są odczyn oraz potencjał redox. W miarę wzrostu kwasowości gleby zwiększa się sorpcja chromu(III), a maleje chromu(VI). W odróżnieniu od chromu(III), który jest dobrze rozpuszczalny jedynie w bardzo kwaśnych glebach, chrom(VI) jest łatwo rozpuszczalny zarówno w glebach kwaśnych jak i alkalicznych. W wodach naturalnych zachodzi stosunkowo szybko utlenianie Cr(III) do Cr(VI), a anionowe formy chromu(VI) podlegają łatwo bioakumulacji, tym niemniej fito- i zooplankton absorbują chrom w każdej postaci [1].

Chrom(III) należy do grupy mikroelementów i pewna jego ilość jest niezbędna do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Pomimo, że związki chromu(III) należą do grupy o niewystarczających dowodach na kancerogenność u ludzi, to jednak ważnym kryterium podziału związków Cr(III) na kancerogenne - niekancerogenne jest rodzaj kompleksu tworzonego przez chrom(III), który determinuje sposób jego przechodzenia przez błonę komórkową. Jeżeli związki chromu(III) dostaną się do komórki, to ich oddziaływanie z DNA mogą dawać efekty genotoksyczne i mutagenne. Ponadto, o ile w organizmach żywych nie zachodzi proces utleniania chromu(III) do toksycznego chromu(VI), o tyle w środowisku naturalnym nie można tego procesu pominąć, gdyż w wodzie oraz glebie obserwuje się naturalny, zamknięty obieg chromu, $\text{Cr(III)} \rightleftharpoons \text{Cr(VI)}$, któremu sprzyja, np.: zakwaszenie gleby oraz obecność związków manganu [2,3].

Ze względu na to, że chrom i jego związki, a przede wszystkim związki chromu(VI), mają działanie toksyczne i mutagenne, lokalne odprowadzanie odpadów do wód powierzchniowych i gleb powoduje nadmierne włączenie chromu do obiegu biogeochemicznego i tym samym stanowi zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Zatem odzysk i usuwanie chromu z ciekłych i stałych odpadów przemysłowych mają zarówno aspekt ekologiczny, jak i ekono-

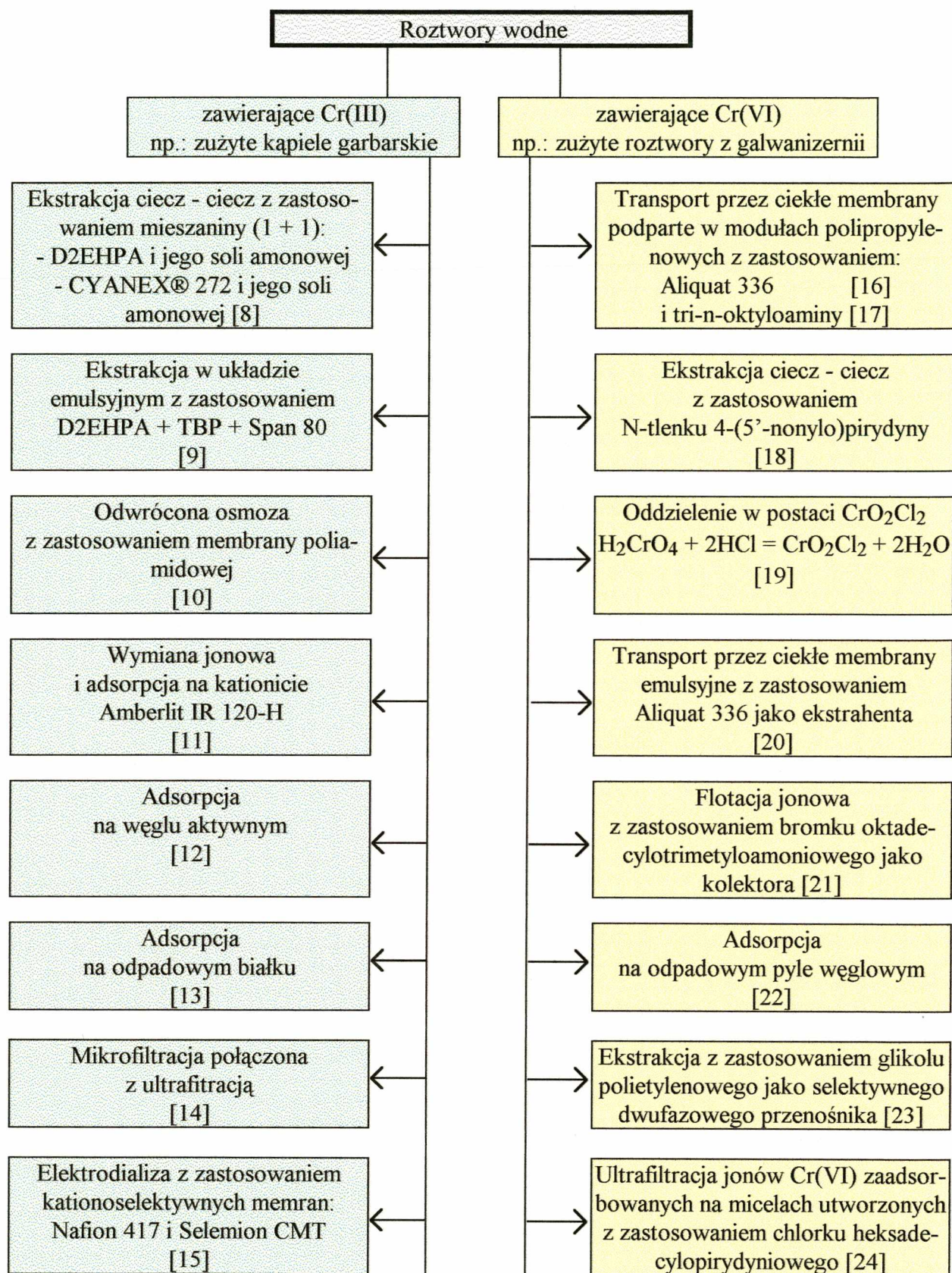
miczny, ponieważ uzyskane związki chromu mogą być ponownie wykorzystane w procesach produkcyjnych, np.: do przygotowania roztworów garbujących.

Konwencjonalnym sposobem wydzielania związków chromu(VI) z odpadowych, kwaśnych roztworów galwanizerskich jest ekstrakcja za pomocą tri-n-butylofosforanu (TBP) [4,5]. Natomiast dość powszechnie stosowanym sposobem wydzielania chromu(III) ze zużytych kąpieli garbarskich jest wytrącenie go w postaci wodorotlenku za pomocą takich substancji jak węglan sodu, tlenek magnezu lub wodorotlenek wapnia [6,7].

W doniesieniach literaturowych z ostatnich lat pojawiły się propozycje innych rozwiązań, w których do odzysku związków chromu z roztworów wodnych, np.: z odpadowych roztworów technologicznych, stosowane są różne techniki separacyjne. Przykłady niektórych, ostatnio zaproponowanych metod usuwania związków chromu z roztworów [8-24], przedstawiono schematycznie na rys. 1.

Do odzysku chromu ze stałych odpadów przemysłu garbarskiego mogą być stosowane klasyczne metody hydrometalurgiczne. Jako przykład można wymienić zaprojektowaną w Hiszpanii instalację pilotową, w której stałe odpady garbarskie poddaje się ługowaniu nadtlenkiem wodoru w środowisku zasadowym, a roztwory potrawienne zawierające chrom(VI) oczyszcza i zatęża na kolumnie z anionitem [25]. We Włoszech sprawdzono w skali półtechnicznej metodę odzysku chromu(III) ze szlamów powstałych podczas mechanicznego i chemicznego oczyszczania ścieków garbarskich [26]. Metoda polega na ługowaniu szlamów rozcieńczonym kwasem siarkowym i oczyszczeniu roztworu potrawiennego na drodze chemicznej (wytrącenie wodorotlenków glinu i żelaza(III)) i wymiany jonowej. Wadą tej metody jest to, że oczyszczony roztwór zawierający chrom(III) jest bardzo rozcieńczony i wymaga dalszego zatężania, np.: na drodze ekstrakcji.

Ekstrakcja, jako jedna z najbardziej wydajnych metod rozdzielczych, jest stosowana lub proponowana do koncentrowania i wydzielania wielu metali [27], w tym chromu, z roztworów wodnych. Pandey i współpracownicy [8] zaproponowali ekstrakcję z zastosowaniem kwasu di-(2-etyloheksylo)fosforowego (D2EHPA) i kwasu di-(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowego (Cyanex 272) do wydzielania związków chromu(III) ze zużytych kąpieli garbarskich. Prace [8,18,25-27] są zatem dowodem, że ekstrakcja może mieć duże znaczenie praktyczne w procesach hydrometalurgicznej przeróbki uciążliwych odpadów przemysłowych zawierających związki chromu, np.: odpadów przemysłu garbarskiego.



Rys. 1. Przykłady metod proponowanych do odzysku chromu z ciekłych odpadów przemysłowych

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2. 1. Niektóre aspekty chemii roztworów wodnych związków chromu(III) i chromu(VI)

2. 1. 1. Związki Cr(III) w roztworach wodnych

Chemia chromu, podobnie jak i innych pierwiastków przejściowych, jest w znacznym stopniu chemią roztworów wodnych jego związków kompleksowych.

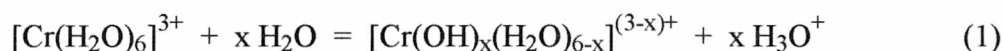
Mały promień jonowy (0,069 nm) i wysoki ładunek jonu Cr(III) oznacza, że jego potencjał jonowy osiąga dużą wartość. Z tego względu, chrom(III) tworzy trwałe związki kompleksowe praktycznie z wszystkimi ligandami elektronodonorowymi, takimi jak np.: jony fluorowców, CN^- , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, cząsteczki H_2O , NH_3 , etylenodiaminy itp. Liczną grupę kompleksów stanowią kompleksy mieszane, których sferę koordynacyjną tworzą dwa, a nawet więcej różnych ligandów. Kompleksy te występują jako kationy, aniony i związki obojętne i są prawie wyłącznie sześciokoordynacyjne o strukturze oktaedrycznej, np.: kation Cr(III) w roztworach wodnych występuje w postaci heksaakwakompleksu: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ze względu na bardzo małą szybkość wymiany ligandów, związki kompleksowe Cr(III) zalicza się do kompleksów inertnych (konfiguracja elektronowa d^3) [28,29].

Dla różnych związków kompleksowych Cr(III) można zaobserwować różne barwy wynikające z energii i intensywności przejść elektronowych występujących w widmach absorpcyjnych roztworów [28]. Na przykład, świeżo przygotowane roztwory wodne siarczanu(VI) chromu(III) i potasu $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ oraz siarczanu(VI) chromu(III) $[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ mają barwę fioletową, która zmienia się na zieloną w miarę starzenia roztworów. Natomiast świeżo przygotowane roztwory chlorku chromu(III) mają barwę ciemnozieloną $\{[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$, która podczas starzenia roztworu zmienia się na jasnozieloną $\{[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ do szarofioletowej $\{[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3\}$ [30,31]. Zmiany barwy roztworów chromu(III) podczas ich starzenia są związane z rodzajem i wymianą ligandów obecnych w wewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksów Cr(III), np.: roztwory soli zawierające heksaakwakompleksy mają barwę fioletową.

Fizycznymi elementami barwy są dwa pasma absorpcyjne w zakresie światła widzialnego, których maksima leżą w pobliżu 420 i 580 nm. Stosunek wysokości obu tych pasm i ich przesunięcia warunkują barwę roztworów, przy czym zmiana barwy może być spowodowana przez ligandy kompleksów chromowych w taki sposób, że mogą one zmieniać stosunek wysokości obu tych pasm i nieznacznie ich położenie [28,32].

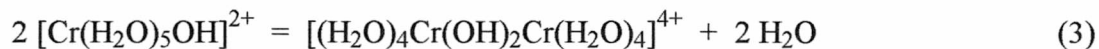
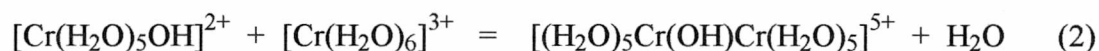
Trwałość wiązania cząsteczek wody koordynowanych przez jon Cr(III) jest bardzo duża, a ich wymiana zachodzi bardzo wolno i w niewielkim stopniu. Stała szybkości wymiany cząsteczek wody w kompleksie heksaakwachromowym wynosi $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ [33].

Podstawowe właściwości akwakompleksów w roztworach wodnych określa podatność na polaryzację cząsteczek wody skoordynowanych przez atom centralny. Polaryzacja cząsteczek wody w akwakompleksach chromu(III) jest tak duża, że przyjmują one funkcję potencjalnego elektrolitu (tzw. protolitu). Kationowy kompleks heksaakwachromu(III), zgodnie z teorią Brönsteda, należy rozpatrywać jako kwas, który w roztworach wodnych ulega protolizie, prowadzącej do powstania kompleksów hydroksoakwachromowych z równoczesnym odszczepieniem jonów wodorowych [29]. Ogólnie reakcję protolizy można zilustrować równaniem:



Wyznaczone w temperaturze 25 °C i dla siły jonowej $I = 1,0 \text{ M}$, wartości pierwszej i drugiej stałej dysocjacji kationu heksaakwachromu(III) wynoszą odpowiednio: $10^{-4,29}$ i $10^{-6,1}$ [33].

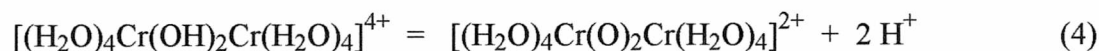
Powstałe w wyniku protolizy kationowe kompleksy hydroksoakwachromu(III) ulegają reakcjom polimeryzacji tworząc trwałe kompleksy wielordzeniowe [28,29,32-36], np.:



Wartości wyznaczonych stałych szybkości tworzenia kompleksów wielordzeniowych są znacznie większe od wartości stałej szybkości wymiany skoordynowanych cząsteczek wody, co świadczy o tym, że polimeryzacja przebiega szybciej niż wymiana cząsteczek wody na inne ligandy w kompleksie heksaakwachromu(III) [33].

Rodzaj i ilość powstających produktów kondensacji zależą od stężeń akwakompleksu i jonów wodorowych, rodzaju i stężenia przeciwjonu w roztworze, temperatury, a ponadto od czasu jego starzenia, np.: $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ roztwór Cr(III) w 1 M chloranie(VII) sodu przy $\text{pH} = 4,5$

zawiera w temperaturze 25 °C około 30% $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 30% $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, 30% $[\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$ i 5% $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ [37]. Dłuższy czas starzenia roztworu może powodować zamianę mostkowych ligandów hydroksylowych na tlenowe i w efekcie powstawanie kompleksów z mostkami tlenowymi [29], np.:



Stan równowagi reakcji protolizy kompleksów chromu(III) (równanie (1)) można przesunąć poprzez dodanie mocnej zasady, co prowadzi do zwiększenia stopnia polimeryzacji i powstawania kompleksów wielordzeniowych. Grupy hydroksylowe mogą być koordynowane bądź jako ligandy jednomiejscowe, bądź jako ligandy mostkowe w kompleksach wielordzeniowych, w których liczba mostków między sąsiadującymi atomami Cr(III) w kompleksie może wynosić od 1 do 3 [38]. Zatem, w wyniku przebiegu reakcji protolizy i polimeryzacji powstaje złożony układ soli zasadowych, w skład którego wchodzi mieszanina kompleksów hydroksoakwachromowych o różnym składzie i różnej strukturze, zawierających jako ligandy cząsteczki wody oraz nierównocenne ze względu na reaktywność chemiczną, skoordynowane grupy hydroksylowe. Należy dodać, że tak złożona mieszanina kompleksów chromu(III) pełni w reakcji z kolagenem funkcję garbnika [29].

Elektronowe widma absorpcyjne jedno- i wielordzeniowych hydroksoakwakompleksów Cr(III) mają w zakresie widzialnym, niezależnie od stopnia spolimeryzowania, dwa charakterystyczne pasma przy długościach fali około 420 i 580 nm, jednak wraz ze wzrostem stopnia spolimeryzowania kompleksów pasma te ulegają nieznacznemu przesunięciu w kierunku dłuższych fal, np.: od 408 do 426 nm i od 575 do 585 nm. Wraz ze stopniem spolimeryzowania rosną również nieznacznie molowe współczynniki absorpcji (ϵ), np.: dla pasma położonego przy około 420 nm ϵ zmienia się od 15,5 do około 30 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a dla pasma przy ok. 580 nm od 13,2 do około 19 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [33,34]. Trzecie spinowo - dozwolone pasmo absorpcyjne w widmach kompleksów Cr(III) położone jest w zakresie ultrafioletu [28].

Reaktywność wielordzeniowych kompleksów Cr(III) w procesie wymiany grup OH^- na inne aniony występujące w roztworze jest zróżnicowana i zależy od liczby mostków hydroksylowych między sąsiadującymi atomami Cr(III) w kompleksie. Kompleksy zawierające pojedyncze mostki hydroksylowe są bardziej labilne od kompleksów z dwoma lub trzema takimi mostkami [38].

Zdolność obecnych w roztworze anionów do wchodzenia w wewnętrzną sferę koordynacji Cr(III) jest również zróżnicowana i zależy od zasadowości anionu. Wymiana grup hydroksylowych, które w kompleksie wyjściowym Cr(III) są ligandami jednomiejscowymi, na niekompleksujące lub słabo kompleksujące aniony kwasów mineralnych (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^-) może przeciwdziałać powstawaniu kompleksów o wyższym stopniu polimeryzacji [39]. Zdolność niektórych ważniejszych anionów do wchodzenia w wewnętrzną sferę koordynacji Cr(III) wzrasta w następującym szeregu: $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{SO}_3^{2-} < \text{mrówczany} < \text{octany} < \text{szczawiany} < \text{OH}^-$ [36].

Duży wpływ na przebieg reakcji protolizy i polimeryzacji kationów heksaakwachromowych wywierają silnie kompleksujące aniony, takie jak, np.: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} oraz aniony kwasów organicznych. Przy dużym nadmiarze, obecnych w roztworze, silnie kompleksujących anionów mogą powstawać anionowe kompleksy Cr(III), określane jako silnie maskowane, np.:



Dodanie mocnej zasady do roztworu maskowanych kompleksów chromu(III) nie powoduje wytrącania trudno rozpuszczalnego wodorotlenku [32].

Szczególny wpływ na przebieg reakcji kationu heksaakwachromowego mają ligandy dwumiejscowe, np.: SO_4^{2-} , które są zdolne do tworzenia kompleksów nie tylko z jednym atomem centralnym, lecz wbudowując się pomiędzy dwa sąsiadujące atomy Cr(III) pełnią rolę ligandów mostkowych w kompleksach wielordzeniowych. Aniony siarczanowe jako ligandy blokują pewną liczbę miejsc koordynacyjnych Cr(III), przez co wpływają na przebieg reakcji protolizy i kondensacji kompleksów hydroksoakwachromowych w kierunku tworzenia kationowych, anionowych i cząsteczkowych, wielojądrowych kompleksów siarczanohydroksoakwachromowych, np.: $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4]$ [36].

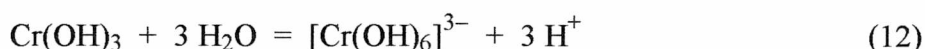
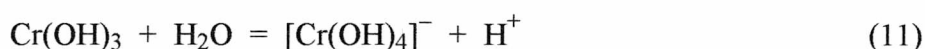
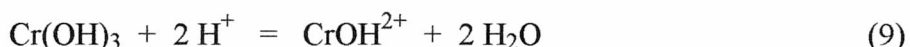
Kationy heksaakwachromowe w obecności jonów siarczanowych wykazują dużą wrażliwość na bezpośrednie działanie nawet bardzo słabych zasad, pod wpływem których wydzielają się łatwo w postaci osadu lub żelu wysokozasadowych siarczanów chromowych. Żelowanie roztworów wysokozasadowych siarczanów chromowych wskazuje, że związki te mają strukturę polimeru włóknistego o liniowej budowie makrocząsteczek. Związki te można otrzymać i przechowywać w stanie rozpuszczonym jedynie w razie zastosowania typowego dla nich rozpuszczalnika, tj. roztworów siarczanu obojętnego, np. Na_2SO_4 . Podobnie jak koloidy

organiczne, wysokozasadowe siarczany chromu(III) ulegają żelowaniu w podwyższonych temperaturach lub gdy ich stężenie w roztworze siarczany sodu przekroczy ściśle określone stężenie krytyczne chromu(III) [36].

Polimeryzacja kationowych form Cr(III) utworzonych w wyniku protolizy prowadzi do powstawania przy pH około 5 trudno rozpuszczalnego, uwodnionego wodorotlenku o strukturze warstwowej $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [33]. Jak wiadomo, jest to związek amfoteryczny, który rozpuszcza się w kwasach tworząc odpowiednie sole, natomiast pod wpływem zasad tworzy hydroksochromiany(III). Reakcje te można zilustrować następującymi równaniami [31]:



Fizyczne i chemiczne właściwości wodorotlenku Cr(III) zależą w znacznym stopniu od sposobu jego strącania, a także od czasu jego starzenia. Według Pourbaix [40], równowagi rozpuszczalności $\text{Cr}(\text{OH})_3$, w tym świeżo strąconego $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, zależą od stężenia Cr(III) i pH roztworu, co można zilustrować następującymi równaniami reakcji:



Wartości pH, przy których dominują poszczególne formy chromu(III) [40], przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Równowagi jonowe chromu(III) w roztworach wodnych [40]

Wartość pH	Układ równowagowy
3,81	$\text{Cr}^{3+} / \text{CrOH}^{2+}$
6,22	$\text{CrOH}^{2+} / \text{Cr}(\text{OH})_2^+$
8,48	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+ / [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$
14,88	$[\text{Cr}(\text{OH})_4]^- / [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$
6,75	$\text{Cr}^{3+} / [\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$

Rai i współpracownicy [41] wyznaczyli stałe hydrolizy i iloczyn rozpuszczalności wodorotlenku chromu(III) w roztworach chloranowych(VII). Świeżo strącony wodorotlenek chromu(III) z roztworu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, roztwarzano w zakresie

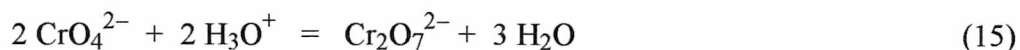
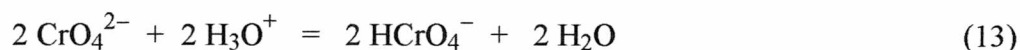
pH 3,8 - 14, w atmosferze azotu. Stany równowagi rozpuszczalności były osiągane w czasie poniżej 6 dni dla pH < 12 i w czasie około 63 dni dla pH > 12. Stwierdzono, że wodorotlenek Cr(III) wykazuje właściwości amfoteryczne z minimum rozpuszczalności w zakresie pH 7 - 10. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że w zakresie pH 3,8 - 14, w roztworach dominują następujące formy chromu: $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ i $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ oraz, że w wymienionym zakresie pH w roztworze nie występują takie formy jak Cr^{3+} i CrOH^{2+} a także wielordzeniowe kompleksy typu $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ lub $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$. Formy te nie występują również w roztworach ogrzewanych do temperatury 60 i 90°C, w których wielordzeniowe kompleksy powinny powstawać znacznie szybciej. Autorzy postulują, że jeżeli nawet wymienione wielordzeniowe kompleksy Cr(III) oraz formy Cr^{3+} i CrOH^{2+} występują w roztworach, to najprawdopodobniej dominują one przy pH poniżej 3,8, a ich odpowiednie stałe hydrolizy i trwałości są znacznie niższe od podanych wcześniej w literaturze [35].

Bradley [42] i współpracownicy wykonali badania zasadowej hydrolizy wodnych roztworów chromu(III). Zhydrolizowane roztwory $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ otrzymywano poprzez dodanie roztworu NaOH w takich ilościach, aby stosunki molowe Cr(III) : OH^- mieściły się w zakresie od 1 : 1 do 1 : > 4. Otrzymane w ten sposób koloidalne suspensje ogrzewano w temperaturze 70 °C do momentu ich sklarowania. Duże podobieństwo w zachowaniu się glinu(III), galu(III) i chromu(III) podczas hydrolizy, sugerowało, że w tak przygotowanych roztworach Cr(III) mogą powstawać polioksokationy, np.: $[\text{CrO}_4\text{Cr}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, podobne do powstających w zhydrolizowanych roztworach soli glinu i galu. Badania z zastosowaniem rentgenografii i chromatografii żelowej wykazały, że w roztworze rzeczywiście występuje jonowa forma Cr(III), która jest podobna zarówno wielkością jak i ładunkiem do postulowanego polioksokationu. Jednak badania spektroskopowe UV-VIS i IR, a także kształt krzywych miareczkowania zhydrolizowanych i nie zhydrolizowanych roztworów Cr(III), nie potwierdzają istnienia tetraedrycznego ugrupowania CrO_4 w postulowanym polioksokationie. Wyniki tych badań upoważniły autorów do wniosku, że jon $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ występujący w zhydrolizowanych roztworach nie ma struktury tetraedrycznej [42]. Widma UV-VIS wykonane dla nie zhydrolizowanego roztworu $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ i roztworów po hydrolizie zawierających nadmiar jonów OH^- w stosunku do Cr(III), wykazują ze wzrostem stopnia hydrolizy, stopniowe, niewielkie przesunięcie obydwu charakterystycznych pasm absorpcyjnych w kierunku dłuższych fal, tj. od 573 do 588 nm i od 404 do 422 nm, odpowiednio dla nie zhydrolizowanego i

zhydrolizowanego ($> 4 : 1$) roztworu Cr(III). Niewielkie różnice są również obserwowane w wartościach molowych współczynników absorpcji (ϵ), które nieznacznie rosną wraz ze wzrostem stopnia hydrolizy chromu(III) w roztworze, tj. przy długości fali około 580 nm, ϵ zmienia się w granicach $10,5 - 20,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, a przy długości fali około 420 nm, w granicach $15,1 - 22,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Autorzy stwierdzili, że uzyskane przez nich wyniki potwierdzają pogląd, że jon $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ nie powstaje podczas hydrolizy roztworów soli Cr(III) i bardziej prawdopodobne jest, że przy bardzo dużym stosunku molowym jonów OH^- do Cr(III) w roztworze jest obecny oktaedrycznie skoordynowany anion $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ lub wywodzący się od niego polioeksoanion Cr(III) o nieustalonej strukturze.

2. 1. 2. Związki Cr(VI) w roztworach wodnych

Kolejną, ważną grupą związków chromu są związki na +6 stopniu utlenienia o konfiguracji elektronowej d^0 . W chemii tych związków można wyróżnić dwie grupy. Pierwszą stanowią sole kwasów chromowych, chromiany i dichromiany, drugą halogenki proste i oksohalogenki [28]. Kwasów chromowych w stanie czystym nie udaje się wyodrębnić. Znane są natomiast i często otrzymywane ich sole. Występujący w roztworach wodnych, powyżej pH 8, jon CrO_4^{2-} ma strukturę tetraedryczną [28]. W roztworach kwaśnych ulega on protonowaniu dając jony wodorochromianowe, HCrO_4^- , ulegające następnie kondensacji z utworzeniem jonów dichromianowych [31]:



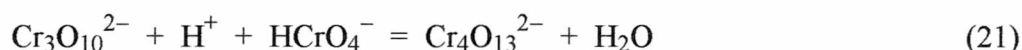
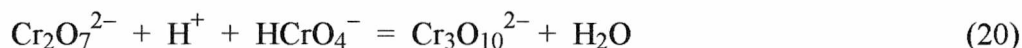
Reakcja (15) jest odwracalna, a ustalający się stan równowagi dla danego stężenia chromu(VI) zależy tylko od pH roztworu [31].

Według Sengupty [43], obecne w roztworze jony Cr(VI) pozostają ze sobą we wzajemnej, termodynamicznej równowadze, a ich dominująca forma zależy od stężenia chromu i pH roztworu. W temperaturze 25°C stałe równowag dysocjacji następujących form jonowych chromu(VI) wynoszą:

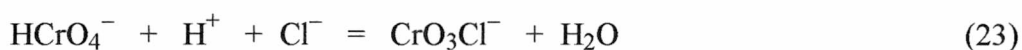




W roztworach silnie kwaśnych i o wysokim stężeniu chromu(VI) powstają jony o wyższym stopniu spolimeryzowania (jony polichromianowe):



W kwaśnych roztworach zawierających duże stężenia chlorków i siarczanów, jony wodorochromianowe mogą tworzyć z nimi kompleksy jednordzeniowe [44,45]:



Obecność podobnych kompleksów stwierdzono również w roztworach zawierających azotany.

Pourbaix [40] określa zakresy pH i stężenia Cr(VI), w których jony HCrO_4^- , CrO_4^{2-} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dominują w roztworach wodnych, nie podaje jednak tego zakresu dla jonów HCr_2O_7^- . Przy stężeniu Cr(VI) mniejszym niż 0,018 M i w zakresie pH 0,9 - 6,4, w roztworze dominują jony HCrO_4^- . Przy pH < 0,9 w roztworze przeważają niezdysocjowane cząsteczki kwasu chromowego (H_2CrO_4), natomiast przy pH > 6,4 jony chromianowe (CrO_4^{2-}). Równowagi pomiędzy $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{CrO}_4^{2-}$ ustalają się przy stężeniu Cr(VI) większym niż 0,018 M i odpowiednio przy pH < 0,9 i pH > 6,4.

Brito i inni [46] w badaniach równowag reakcji chromianów w środowisku kwaśnym, stwierdzili, że przy pH < 7 i ustalonej sile jonowej (3 M KCl) w roztworze o stężeniu 0,05M Cr(VI) dominują jony dwurdzeniowe, tj. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i HCr_2O_7^- .

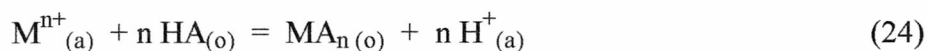
Huang i współpracownicy [47], wykorzystując numeryczne metody obliczeniowe oraz dane literaturowe dotyczące stałych równowag poszczególnych form Cr(VI) w roztworach kwasu siarkowego i wodorotlenku sodu, określili ułamki molowe różnych form Cr(VI) obecne w roztworach wodnych w zależności od pH. Stwierdzili, że przy pH < 2 w roztworze zawierającym 0,01 M ÷ 0,05 M chromu(VI) dominują następujące formy: H_2CrO_4 , HCrO_4^- , HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i CrSO_7^{2-} , natomiast przy pH > 8 dominują jony CrO_4^{2-} i NaCrO_4^- .

W zakresie pH 2 - 4 w roztworze są obecne głównie jony HCrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ponadto wraz ze wzrostem ogólnego stężenia chromu(VI) zwiększa się ilość jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, a maleje HCrO_4^- .

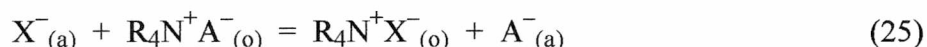
2. 2. Ekstrahenty stosowane do wydzielania związków chromu(III) i chromu(VI) z roztworów wodnych

W zależności od składu fazy wodnej i rodzaju formy jonowej metalu występującej w roztworze można wyróżnić dwa rodzaje równowag ekstrakcji: ekstrakcję kationowymienną i anionowymienną.

Do ekstrakcji kationów są stosowane ekstrahenty kwasowe (HA), np.: kwasy karboksylowe, pochodne kwasu fosforowego, kwasy fosfonowe i fosfinowe lub ekstrahenty chelatujące, np.: hydroksyoksimy, pochodne 8-hydroksychinoliny. Ekstrahenty te wymieniają jony wodorowe na kationy metalu (M^{n+}) z fazy wodnej



Do ekstrakcji anionów, w tym form anionowych kompleksów metali (X^-) stosowane są ekstrahenty zasadowe, takie jak aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe ($\text{R}_4\text{N}^+\text{A}^-$), które podczas ekstrakcji wymieniają grupę anionową ekstrahenta na formę anionową metalu z fazy wodnej, np.:



2. 2. 1. Ekstrahenty związków Cr(III)

Występujące w roztworze przy pH 2 - 5, kationowe formy Cr(III) mogą być ekstrahowane, np.: kwasami karboksylowymi. Właściwości ekstrakcyjne kwasów karboksylowych zależą od ich mocy elektrolitycznej, liczby atomów węgla i struktury cząsteczki, liczby, rodzaju oraz usytuowania podstawników, a także od występowania wiązań wielokrotnych w cząsteczce. Na podstawie malejącej zdolności ekstrakcyjnej kwasy karboksylowe można uszeregować w następującej kolejności: kwasy z pierścieniem aromatycznym > z łańcuchem rozgałęzionym > z łańcuchem prostym oraz kwasy z długim łańcuchem > z krótkim łańcuchem. Reguła ta ma charakter tylko jakościowy i mogą być od niej odstępstwa [48]. Badania wykazały [38,49], że proces ekstrakcji chromu(III) z roztworów chlorku sodu z zastosowaniem alifatycznych kwa-

sów karboksylowych zachodzi z dobrą wydajnością wtedy, gdy pH fazy wodnej mieści się w zakresie 4 - 5. Wzrost stężenia NaCl w fazie wodnej powoduje zwiększenie efektywności ekstrakcji. Proces ekstrakcji Cr(III) kwasem heksanowym zachodzi z utworzeniem w fazie organicznej trójdziennowego kompleksu o ogólnym wzorze: $[\text{Cr}(\text{OH})\text{A}_2 \cdot \text{HA}]_3$. Porównanie wyników ekstrakcji Cr(III) różnymi alifatycznymi kwasami karboksylowymi wykazało, że zgodnie z powyższą regułą, lepszymi ekstrahentami są kwasy karboksylowe z dłuższymi łańcuchami węglowodorowymi [38,49]. Pomimo, że zastosowanie kwasów karboksylowych do ekstrakcji chromu(III) pozwala uzyskać stosunkowo duże wartości stosunków podziału, to szybkość ekstrakcji wyklucza możliwości praktycznego zastosowania tych ekstrahentów, gdyż stany równowagi ustalają się bardzo wolno, zwykle po kilkudziesięciu godzinach. W celu otrzymania dobrej wydajności ekstrakcji konieczne jest przedłużenie czasu kontaktu faz, wodnej i organicznej. W praktyce lepszą efektywność ekstrakcji chromu(III) można uzyskać stosując takie ekstrahenty, które są mocniejszymi kwasami niż alifatyczne kwasy karboksylowe.

Do ekstrakcji chromu(III) z roztworów azotanowych, w zakresie pH 4-5 zastosowano kwas abietynowy, który jest związkiem aromatycznym. Duże ilości tego kwasu występują w żywicach drzew iglastych. W badaniach wykazano, że roztwory żywicy sosnowej w toluenie są bardziej efektywnym ekstrahentem niż sam kwas abietynowy i pozwalają przy odpowiednim pH fazy wodnej, na rozdzielanie Fe(III), Cr(III), Mn(II), Ni(II) i Co(II). W oparciu o dostępne dane literaturowe można sądzić, że proces ekstrakcji chromu(III) zachodzi w tym przypadku z dobrą wydajnością (> 90 %) [50].

Kwas 5,8-dinonylnaftalenosulfonowy (DNNSA) należy do grupy ekstrahentów kationowymiennych [4]. Jest to ekstrahent przemysłowy, produkowany z przeznaczeniem do rozdzielania lantanowców i pierwiastków transuranowych. DNNSA ekstrahuje również metale przejściowe, a wśród nich Cr(III), Fe(III), Mn(II), Co(II) i Zn(II) [51]. Roztwór DNNSA w heksanie zastosowano do ekstrakcji Cr(III) z roztworów chlorkowych. Przy pH 4,5 fazy wodnej i z zastosowaniem 50 % roztworu ekstrahenta wydajność ekstrakcji chromu(III) osiąga wartość około 100 % [52]. Roztwory DNNSA w nafcie i ksylenie oraz w mieszaninach tych rozpuszczalników zastosowano w badaniach transportu Cr(III) przez ciekłe membrany podparte. Najlepsze wyniki transportu uzyskano z zastosowaniem mieszaniny: 50 % DNNSA + 25 % o-ksylenu + 25 % nafty [53].

Jedną z najważniejszych grup ekstrahentów, charakteryzującą się dobrymi właściwościami ekstrakcyjnymi, są związki fosforoorganiczne. Należą do niej zarówno ekstrahenty o charakterze kwaśnym (kwasy fosforowe, fosfonowe i fosfinowe) jak i obojętnym (trójpodsta-

wione estry kwasu fosforowego, tlenki fosfin). Kwasy fosforoorganiczne występują w rozpuszczalnikach organicznych w postaci spolimeryzowanej, a liczba monomerycznych cząsteczek ekstrahenta w takich ugrupowaniach, połączonych wiązaniami wodorowymi, waha się od dwu do kilkunastu. W roztworach rozcieńczonych przeważają dimery. Szczegółową analizę właściwości fizykochemicznych kwasów fosforoorganicznych w ciekłych układach dwufazowych, przedstawiono w pracy [54].

Przedstawicielami tej grupy, najczęściej stosowanymi do ekstrakcji metali, są kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy (D2EHPA) i kwas di-(2,4,4-trimetylopentylo)fosfinowy (Cyanex 272). Roztwory kwasu D2EHPA w benzenie zastosowano do ekstrakcji Cr(III) z roztworów siarczanowych [55]. Stan równowagi osiągnano po około 15 minutach, jednak wydajność ekstrakcji w temperaturze 30° C i przy optymalnym pH fazy wodnej równym 4,5 nie przekraczała 50 %. Stwierdzono, że stosunki podziału rosną wraz ze wzrostem stężenia metalu i jonów siarczanowych w fazie wodnej oraz ze wzrostem stężenia ekstrahenta w fazie organicznej.

Zastosowanie D2EHPA i Cyanex 272 zaproponowano do wydzielania chromu(III) z modelowych roztworów zużytych kąpielii garbujących [8]. Stwierdzono, że 25 % roztwory D2EHPA i Cyanex 272 w nafcie nie ekstrahują chromu(III) z fazy wodnej o $\text{pH} < 3$, a z fazy wodnej o $\text{pH} = 5$ można w ten sposób maksymalnie wydzielić tylko 35 % chromu. Wzrost wydajności ekstrakcji osiągnięto poprzez zastosowanie jako ekstrahentów równomolowych mieszanin składających się z wymienionych kwasów i ich soli amonowych. Zastosowanie 15% roztworu mieszaniny D2EHPA i jego soli amonowej w nafcie z dodatkiem izodekanolu jako modyfikatora pozwoliło po upływie 2 minut wydzielić z fazy wodnej o $\text{pH} = 5$ ponad 95 % chromu, natomiast w podobnych warunkach ekstrakcja za pomocą Cyanex 272 i jego soli amonowej oraz p-nonylofenolu jako modyfikatora, umożliwiła wydzielenie około 86 % chromu(III). Obecne w roztworze niewielkie ilości glinu(III) i żelaza(III) oddzielano od chromu(III) przy $\text{pH} < 3$, przez bezpośrednią ekstrakcję za pomocą Cyanex 272, gdyż z jego zastosowaniem osiągnano wyższe wartości współczynników rozdziału niż z użyciem D2EHPA. Badania reekstrakcji Cr(III) wykazały, że stosując około 8 M HCl można maksymalnie wydzielić z fazy organicznej tylko 80 % obecnego w niej chromu [8].

Kwas mono-(2-etyloheksylo)fosforowy (M2EHPA) i D2EHPA zaproponowano do odzysku chromu(III) ze ścieków powstających podczas wyprawy skór futerkowych [56]. Ekstrahując chrom(III) z roztworów wzorcowych o $\text{pH} = 3,5$ za pomocą 20 % roztworów M2EHPA i D2EHPA w nafcie uzyskano wydajność ekstrakcji odpowiednio 99,2 % i 57,3 %. Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji rośnie ze wzrostem stężenia ekstrahentów, natomiast

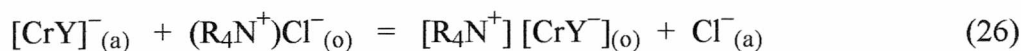
zmniejsza się wraz z obniżeniem pH fazy wodnej oraz ze wzrostem stężenia chlorków i siarczanów. Obecne w roztworze jony $Zn(II)$ i $Fe(III)$ powodują również zmniejszenie wydajności ekstrakcji $Cr(III)$. Jednak jony tych metali mogą być oddzielone wcześniej za pomocą ekstrakcji tri-n-oktyloaminą. Autorzy stwierdzili, że wymienione czynniki mają mniejszy wpływ na wydajność ekstrakcji $Cr(III)$ w przypadku, gdy zastosowanym ekstrahentem jest M2EHPA. Do odzysku chromu(III) ze ścieków futrzarskich zastosowano 4-stopniowy ekstraktor. Chrom ekstrahowano z fazy wodnej o $pH = 4,1$ za pomocą 50 % roztworu D2EHPA lub 20 % roztworu M2EHPA w nafcie i reekstrahowano roztworem kwasu siarkowego. Po 4-stopniowym procesie ekstrakcji i reekstrakcji, odzysk chromu(III) ze ścieków wynosił 88 % z D2EHPA i 98 % z M2EHPA.

Kwas di-(2-etyloheksylo)fosforowy zastosowano do wydzielania chromu(III) ze ścieków powstających podczas produkcji kwasu tereftalowego [9]. Do odzysku chromu, zarówno z roztworów modelowych jak i ścieków, zastosowano ekstrakcję w układzie emulsyjnym. Zastosowana emulsja typu W/O składała się z 2 M roztworu kwasu siarkowego (W) oraz fazy organicznej (O) - membrany, która zawierała 90 % nafty, 3% emulgatora Span 80 (monooleinian sorbitanu), 5,5 % D2EHPA oraz zmienne ilości tri-n-butylofosforanu (TBP). Stwierdzono, że w badanym układzie stan równowagi ustala się po 20 - 30 minutach, a wydajność ekstrakcji $Cr(III)$ zależy od stężenia TBP w membranie. Maksymalne wydajności ekstrakcji $Cr(III)$ uzyskiwano przy zawartości 0,5 % TBP. Wydajność ekstrakcji $Cr(III)$ z roztworów modelowych przekraczała 60 %, a ze ścieków osiągała wartości powyżej 70 %.

W dotychczasowych doniesieniach literaturowych niewiele uwagi poświęcono ekstrakcji anionowych form kompleksów chromu(III). Powstałe w obecności dużego nadmiaru tiocyjanianów anionowe kompleksy chromu(III) były ekstrahowane z kwaśnych roztworów za pomocą TBP lub innych solwatujących rozpuszczalników, np.: ketonów, estrów lub wyższych alkoholi. Najlepszą wydajność ekstrakcji uzyskano ekstrahując $Cr(III)$ z 2 M roztworu tiocyjanianu amonu w zakresie pH 1 - 3 za pomocą TBP (około 80 %) i metyloizobutyloketonu (60 - 70 %). Ekstrakcja kompleksów tiocyjanianowych $Cr(III)$ jest jednak mało selektywna, gdyż w podobnych warunkach ekstrahowane są również kompleksy tiocyjanianowe $Fe(III)$ i $Co(II)$ [57,58,59].

Anionowe kompleksy $Cr(III)$, utworzone w obecności nadmiaru kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA; H_4Y), ekstrahowano około 0,1 M roztworami Aliquat 336 w różnych rozpuszczalnikach [60]. Aliquat 336 jest ekstrahentem przemysłowym, a jego głównym składnikiem jest chlorek trioktylometyloamoniowy $[(R_4N^+)Cl^-]$. Kompleksy $Cr(III)$ występują-

ce w fazie organicznej są parami jonowymi, gdyż ekstrakcja ma charakter anionowymienny i przebiega zgodnie z równaniem reakcji:



Stwierdzono, że wydajność ekstrakcji anionowego kompleksu $[\text{CrY}]^{-}$ wzrasta ze zmianą stosowanego rozpuszczalnika organicznego w następującym szeregu: alkohol amylowy < chloroform < 1,2-dichloroetan < keton metyloizobutyłowy < tetrachlorometan < benzen < nitrobenzen < p-ksylen < heksan. Kolejność rozpuszczalników w tym szeregu może być najlepiej skorelowana z ich parametrami rozpuszczalności. Maksymalną wartość stosunku podziału Cr(III), równą 2, otrzymano z zastosowaniem roztworów Aliquat 336 w p-ksylenie. W przypadku, gdy rozpuszczalnikiem był heksan, faza organiczna po ekstrakcji dzieliła się na dwie warstwy, z których jedna o większej objętości prawie nie zawierała wyekstrahowanego kompleksu Cr(III). Stosując roztwór Aliquat 336 w 1,2-dichloroetanie wykonano badania wpływu pH fazy wodnej na ekstrakcję anionowych kompleksów różnych metali z EDTA [61]. Badania ekstrakcji dla kompleksów Cr(III) wykonano w zakresie pH 1,0 - 8,5. Najwyższe wartości wydajności ekstrakcji (60 - 70 %) osiągnęto, gdy kompleksy $[\text{CrY}]^{-}$ ekstrahowano z fazy wodnej o pH = 2,5 - 7,0. Powyżej pH = 7, wydajność ekstrakcji spadała. Ponadto, w tym samym zakresie pH ekstrahowały się, często z lepszą wydajnością, anionowe kompleksy innych metali z EDTA, np.: kobaltu(II) i (III), żelaza(III), cynku(II), miedzi(II) i inne.

Ekstrakcja kompleksów Cr(III) z kwasem 1,2-diaminocykloheksanotetraoctowym (DCTA) została przez niektórych autorów wykorzystana do ilościowego oznaczania chromu(III). Adam i Přibil [62], powstały przy pH 3,7 podczas kilkunasto minutowego gotowania roztworu, kompleks Cr(III) z DCTA ekstrahowali z fazy wodnej o tym samym pH za pomocą 5 % roztworu Aliquat 336 w chloroformie. Stwierdzili, że w tych warunkach wydajność jednostopniowej ekstrakcji wynosi 84 - 86 %, a ilościowe wydzielenie Cr(III) z fazy wodnej wymaga trzykrotnej ekstrakcji. Chrom(III) oznaczano po reekstrakcji metodą spektrofotometryczną przy długości fali 540 nm. Obecne w roztworze jony Fe(III) i Cu(II) oddzielano od Cr(III) wcześniej, poprzez ekstrakcję kwasem fenyllooctowym. Wysokie stężenia Ni(II) i Co(II) w roztworze uniemożliwiały ilościowe wydzielenie Cr(III), gdyż konieczne w tym przypadku zwiększenie ilości dodanego kompleksonu (DCTA) powodowało znaczny wzrost siły jonowej roztworu i w efekcie zmniejszało wydajność ekstrakcji kompleksu Cr(III)-DCTA. W pracy Kinshikara i Dara [63], kompleks chromu(III) z DCTA otrzymywano podczas 10 minutowego

gotowania roztworu o pH 4 -5, a następnie ekstrahowano dwukrotnie 2,5 % roztworem Aliquat 336 w chloroformie. Chrom(III) oznaczano w fazie organicznej metodą spektrofotometryczną przy długości fali 545 nm. Stwierdzono, że obecne w roztworze jony Co(II), Ni(II), Cu(II), Al.(III), Fe(III) i Zn(II) nie przeszkadzają w oznaczaniu Cr(III), jeżeli ich stężenie jest małe i nie przekracza stężenia chromu(III).

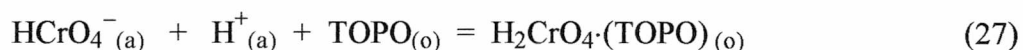
Z dostępnych danych literaturowych wynika, że zarówno kationowe, jak i anionowe kompleksy Cr(III) są ekstrahowane z mocno lub słabo kwaśnych roztworów, brak jest natomiast informacji dotyczących ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych.

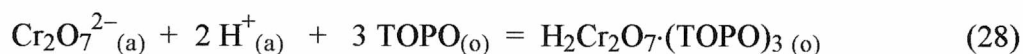
2. 2. 2. Ekstrahenty związków Cr(VI)

Do wydzielania chromu(VI) z roztworów wodnych najczęściej stosowane są ekstrahenty o charakterze zasadowym należące do grupy amin, tzw. ciekłe wymiennicze anionowe oraz ekstrahenty o charakterze obojętnym należące do grupy związków fosforoorganicznych (trójpodstawione estry kwasu fosforowego, tlenki fosfin).

Tri-n-butylofosforan (TBP) o wzorze $(C_4H_9O)_3P \rightarrow O$, jest ekstrahentem silnie solwującym, znajdującym bardzo liczne zastosowania w praktyce przemysłowej [5]. Ekstrakcja za pomocą TBP może zachodzić zarówno poprzez utworzenie wiązania wodorowego (ekstrakcja kwasów organicznych i mineralnych oraz kwasów kompleksowych, np.: $H_3Cr(SCN)_6$) jak i przez utworzenie koordynacyjnie nasyconego obojętnego solwatu [58]. Z roztworów kwaśnych do fazy organicznej przechodzą kompleksy ekstrahowanego metalu wraz z dużymi ilościami kwasów mineralnych. W przypadku ekstrakcji chromu(VI), do fazy organicznej przechodzą kwasy chromowe solwatowane przez dwie lub trzy cząsteczki ekstrahenta [64].

Tlenek tri-n-oktylofosfiny (TOPO) o wzorze $(C_8H_{17})_3P \rightarrow O$, podobnie jak TBP jest ekstrahentem solwującym. Jednak ze względu na inny charakter podstawników przy atomie fosforu niż w TBP, tlenek fosfiny jest związkiem o silniejszych właściwościach zasadowych, a tym samym posiada lepsze zdolności ekstrakcyjne niż TBP [57]. Roztwory TOPO w nafcie zastosowano do ekstrakcji chromu(VI) z roztworów wodnych w zakresie pH 2 - 4, w którym dominującymi formami Cr(VI) są aniony: $HCrO_4^-$ i $Cr_2O_7^{2-}$ [47]. Badania wykazały, że w fazie organicznej obecne są dwa rodzaje kompleksów chromu(VI), a proces ekstrakcji przebiega zgodnie z równaniami reakcji:

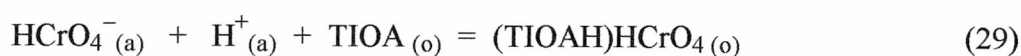




Stwierdzono, że wartości stosunków podziału Cr(VI) rosną ze wzrostem stężenia TOPO w fazie organicznej ale maleją ze wzrostem początkowego stężenia chromu(VI) i pH fazy wodnej. Wyznaczone dla obydwu równowag (27) i (28) w temperaturze 25 °C stałe ekstrakcji wynoszą odpowiednio 2019 i $3,69 \cdot 10^8$ [47].

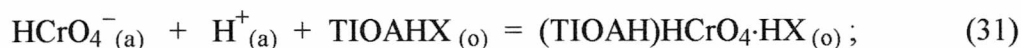
Ekstrahenty o charakterze zasadowym to pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe aminy alifatyczne z długołańcuchowymi grupami alkilowymi, o masie cząsteczkowej w zakresie od 250 do 600 oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Procesy ekstrakcyjne przy użyciu amin są zwykle prowadzone w środowisku silnie kwaśnym, jedynie stosowanie czwartorzędowych soli amoniowych daje możliwość ekstrakcji z roztworów zasadowych [57]. Ekstrakcja z roztworów kwaśnych ma na ogół charakter anionowymienny, ponieważ protonowanie aminy powoduje, że w fazie organicznej występuje ona w postaci soli i ekstrahuje różne formy anionów. Niektóre trzeciorzędowe aminy alifatyczne mają duże znaczenie jako ekstrahenty przemysłowe [4]. Należą do nich tri-n-oktyloamina (TOA) oraz triizooktyloamina (TIOA). Na możliwość zastosowania TOA do ekstrakcji chromu(VI) zwrócono uwagę już w latach sześćdziesiątych, przede wszystkim w pracach Deptuły [65,66]. Według tego autora TOA ekstrahuje z roztworów w kwasie fosforowym(V) aniony $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, natomiast z kwasu chlorowego(VII) i stężonego kwasu azotowego(V) również aniony HCr_2O_7^- . W latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku obserwuje się ponowny wzrost zainteresowania przydatnością TOA i TIOA do wydzielania chromu(VI) z roztworów w kwasach mineralnych z zastosowaniem ekstrakcji typu ciecz-ciecz [67-69], ekstrakcji w układzie emulsyjnym [70] oraz transportu przez ciekłe membrany podparte, np.: typu wydrążonych włókien (Hollow Fiber) [17].

Badania równowag ekstrakcji chromu(VI) z roztworów HCl, HBr, HNO_3 i HClO_4 za pomocą TIOA w o-ksylenie wykazały, że proces ekstrakcji Cr(VI) z roztworów chlorkowych i bromkowych zależy zarówno od stężenia tych jonów jak i od stężenia jonów wodorowych [67,68]. Wykazano, że jeżeli wartości logarytmów iloczynu stężeń molowych jonów wodorowych i chlorkowych lub bromkowych są mniejsze odpowiednio od -3,6 lub od -3,2, to proces ekstrakcji przebiega zgodnie z równaniem:



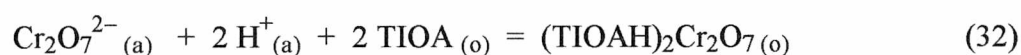
Jeżeli natomiast, wartości logarytmów tych iloczynów stężeń są większe odpowiednio od -3,6 i od -3,2, to proces ekstrakcji ilustrują następujące równania reakcji:



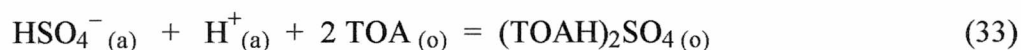


gdzie $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$.

Oznacza to, że przy wysokim stosunku stężeń jonów wodorowych do jonów chlorkowych lub bromkowych, razem z jonami Cr(VI) do fazy organicznej współekstrahowane są cząsteczki kwasów, a zatem proces ekstrakcji nie przebiega zgodnie z postulowanym mechanizmem anionowym, np.: według równania (25). Ponadto wykazano, że dominującą formą, która jest ekstrahowana przez TIOA do fazy organicznej z roztworów kwasu azotowego, podobnie jak z roztworów HCl i HBr, są jony HCrO_4^- , a ekstrakcja przebiega zgodnie z równaniem (29). Natomiast z roztworów kwasu chlorowego(VII), TIOA ekstrahuje Cr(VI) głównie w postaci jonów $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, zgodnie z równaniem:



W badaniach ekstrakcji chromu(VI) z roztworów kwasu siarkowego za pomocą 5 % roztworu tri-n-oktyloaminy w nafcie z dodatkiem 2-etylo-1-heksanolu wykazano, że proces ekstrakcji przebiega dwuetapowo i można go przedstawić następującymi równaniami reakcji [69]:



Pierwszy etap ekstrakcji polega na tworzeniu soli aminy z udziałem jonów HSO_4^- i dlatego ich duży nadmiar w fazie wodnej warunkuje efektywny przebieg drugiego etapu, czyli ekstrakcję Cr(VI). Równowaga wyznaczona pomiędzy jonami $\text{SO}_4^{2-} / \text{HSO}_4^-$

$$\log \{[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-]\} = \text{pH} - 1,91 \quad (35)$$

wskazuje, że w roztworach wodnych przy $\text{pH} < 1,91$ dominują jony wodorosiarczanowe, natomiast przy $\text{pH} > 1,91$ jony siarczanowe. Wyjaśnia to uzyskane przez autorów pracy [69] wyniki wydajności ekstrakcji chromu(VI), która osiąga wysokie wartości przy pH fazy wodnej poniżej 2 i gwałtownie spada przy $\text{pH} > 2$. Pomimo tego, że proces ekstrakcji przebiega w dwóch etapach, stwierdzono że w fazie organicznej w stanie równowagi obecne są dwa rodzaje kompleksów, tj. $(\text{TOAH})_2\text{SO}_4{}_{(o)}$ i $(\text{TOAH})_2\text{CrO}_4{}_{(o)}$, a wyznaczona dla obydwu równowag (33), (34) sumaryczna stała ekstrakcji Cr(VI) wynosi 10^6 .

W pracy [71], dotyczącej badań efektywności ekstrakcji chromu(VI) z modelowych roztworów wody gruntowej za pomocą amin pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych, zastosowano 0,2 M roztwory ekstrahentów przemysłowych w n-dodekanie, tj. Primene JMT (amina

pierwszorzędowa), Amberlit LA-2 (amina drugorzędowa) i tri-n-dodecyloaminę. Śladowe ilości chromu(VI) ekstrahowano z roztworów wody gruntowej o pH 2. Stwierdzono, że zdolności ekstrakcyjne tych amin maleją w następującym szeregu: amina trzeciorzędowa > drugorzędowa > pierwszorzędowa. Kolejność amin w tym szeregu jest zgodna z ich wzrastającą zasadowością. Wykonane w tych samych warunkach, badania transportu Cr(VI) przez ciekłe membrany podparte wykazały, że zdolność ekstrakcyjna amin maleje w następującym szeregu: amina drugorzędowa > pierwszorzędowa > trzeciorzędowa. Spadek efektywności aminy trzeciorzędowej w transporcie jonów Cr(VI) przez ciekłe membrany w stosunku do jej dużej efektywności w ekstrakcji, wytłumaczono słabą rozpuszczalnością powstałego kompleksu Cr(VI)-amina trzeciorzędowa w rozcieńczalniku - w membranie.

Czwartorzędowe sole amoniowe są typowymi ekstrahentami anionowymiennymi, które mają zdolność skutecznej ekstrakcji różnych form anionowych metali, np.: oksoanionów chromu(VI), w szerokim zakresie pH, zarówno z roztworów zasadowych jak i z roztworów kwaśnych. Ekstrahenty te zostały zastosowane między innymi do wydzielania chromu(VI) za pomocą ekstrakcji [72-76], ekstrakcji w układzie emulsyjnym [20,73,77] oraz transportu przez ciekłe membrany podparte [16,78,79].

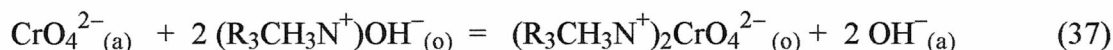
Roztwór 0,1 M siarczanu dimetylobenzylododecyloamoniowego w mieszaninie chloroform - alkohol benzylowy (1+1), zastosowano do ekstrakcyjnego rozdzielania chromu(VI), wanadu(V) i molibdenu(VI) z roztworów siarczanowych [72]. Wykazano, że maksimum ekstrakcji chromu(VI) przypada w zakresie pH 5,5 - 7,5, przy którym do fazy organicznej ekstrahowane są głównie jony HCrO_4^- . Rozdział badanych jonów metali osiągano wykorzystując zależność ich stosunków podziału od pH fazy wodnej i stężenia kwasu siarkowego. Molibden(VI) oddzielano od chromu(VI) przy pH = 1,1, natomiast chrom(VI) od wanadu(V) przy pH = 10,2. Stwierdzono, że wartości poszczególnych współczynników rozdzielania ($\alpha_{A/B}$) rosną wraz ze wzrostem stężenia jonów SO_4^{2-} w fazie wodnej.

W pracy Strzelbickiego i współpracowników [73], do ekstrakcji Cr(VI) zastosowano roztwory trzech różnych czwartorzędowych soli amoniowych w nafcie, a mianowicie:

Aliquat 26 $\{[(\text{CH}_3)_3\text{RN}^+]\text{Cl}^-, \text{ gdzie } R = \text{C}_{14} - \text{C}_{18}\}$, Aliquat 221 $\{[(\text{CH}_3)_2\text{R}_2\text{N}^+]\text{Cl}^-, \text{ gdzie } R = \text{C}_8 - \text{C}_{18}\}$ i Aliquat 336 $\{(\text{CH}_3)_3\text{R}_3\text{N}^+\text{Cl}^-, \text{ gdzie } R = \text{C}_8\}$. Stwierdzono, że ekstrakcja oksoanionów chromu(VI) za pomocą Aliquat 221 i 336 w bardzo małym stopniu zależy od równowagowego pH fazy wodnej w zakresie 1 - 6. Natomiast z zastosowaniem Aliquat 26, wydajność ekstrakcji Cr(VI) spada, gdy równowagowe pH zmienia się w zakresie od 1 do 3 i pozo-

staje stała w zakresie pH 3 - 6. W przypadku każdej z badanych soli amoniowych, wydajność ekstrakcji chromu(VI) maleje, gdy równowagowe pH fazy wodnej przekroczy wartość 6. Dominującą formą Cr(VI) w fazie wodnej o pH > 6 są oksoaniony dwuujemne, co oznacza, że badane czwartorzędowe sole amoniowe wykazują większe zdolności ekstrakcyjne w stosunku do oksoanionów jednoujemnych (HCrO_4^- , HCr_2O_7^-) niż względem anionów dwuujemnych ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-}). Ponadto, efektywność ekstrakcji badanych soli amoniowych względem chromu(VI) rośnie w następującym szeregu: Aliquat 26 < 221 < 336, co jest związane ze wzrastającą liczbą długich łańcuchów węglowodorowych w cząsteczce soli, a zatem ze zwiększającą się ich hydrofobowością.

Salazar i wsp. [74], w badaniach równowag ekstrakcji Cr(VI) z roztworów kwaśnych i zasadowych, zastosowali Aliquat 336 w postaci zasady amoniowej $[(\text{R}_3\text{CH}_3\text{N}^+)\text{OH}^-]$. W zależności od pH fazy wodnej i stężenia chromu(VI), a tym samym od jego formy anionowej dominującej w roztworze, autorzy sugerują następujące równowagi ekstrakcji:

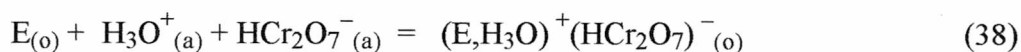


Z badań ekstrakcji chromu(VI) ze środowiska zasadowego za pomocą roztworów soli trioktylometyloamoniowych oraz wodorotlenku trioktylometyloamoniowego w benzenie, wynika, że proces ten przebiega zgodnie z mechanizmem jonowymiennym według równania (37) [75]. Ponadto, stwierdzono, że stosunki podziału Cr(VI) maleją wraz ze wzrostem stężenia NaOH w fazie wodnej, a ekstrakcja jest bardziej efektywna, gdy zamiast soli amoniowej, zastosowanym ekstrahentem jest wodorotlenek amoniowy. Ekstrahując chrom(VI) z roztworu zawierającego 0,005 M jonów metalu i 0,2 M NaOH za pomocą związków trioktylometyloamoniowych, stwierdzono, że ich zdolności ekstrakcyjne w stosunku do Cr(VI) zależą od obecnego w nich anionu i maleją w następującym szeregu: $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{ClO}_4^-$.

Według Alonso i wsp. [76], ekstrakcja chromu(VI) z roztworów o pH = 8 za pomocą Aliquat 336, jest także procesem jonowymiennym, a do fazy organicznej ekstrahowane są głównie jony CrO_4^{2-} . Wyznaczone przez autorów tej pracy, w temperaturze 20 °C, wartości stałych równowagi ekstrakcji dla 10 % roztworu Aliquat 336 w nafcie nie zależą od stężenia chromu(VI) w fazie wodnej w zakresie 0,002 - 0,02 M i wynoszą około 0,58. Natomiast wartości tych stałych wyznaczone dla różnych stężeń ekstrahenta w fazie organicznej, tj. dla 30 %, 10 % i 1 % roztworów Aliquat 336, różnią się między sobą i wynoszą odpowiednio: 0,28, 0,58 i 2,66. Fakt, że w badanym układzie, wartości stałych ekstrakcji maleją ze wzrostem stężenia

ekstrahenta, według autorów pracy [76], świadczy o tym, że tylko faza organiczna wykazuje znaczne odstępstwa od właściwości roztworu doskonałego.

Do ekstrakcji chromu(VI) można zastosować etery koronowe, które należą do grupy ekstrahentów o charakterze obojętnym i mogą ekstrahować kationy metali alkalicznych w postaci par jonowych z różnymi anionami. Badania ekstrakcji chromu(VI) z roztworów kwasu solnego i fluorowodorowego zawierających siarczany z zastosowaniem roztworów dicykloheksano-18-korona-6 (DC18C6) w 1,2-dichloroetanie wykazały, że stosunek molowy Cr(VI) do DC18C6 w kompleksie wyekstrahowanym do fazy organicznej wynosi 1:1 [80]. Wydajność ekstrakcji chromu(VI) wzrasta ze wzrostem stężenia kwasu w fazie wodnej, ale zmniejsza się w zależności od rodzaju kwasu w następującym szeregu: $\text{HCl} > \text{HF} > \text{HNO}_3$. Stwierdzono, że DC18C6 nie ekstrahuje chromu(VI) z roztworów zasadowych, a najwyższa wydajność ekstrakcji osiągana jest z roztworów kwasu siarkowego. Ekstrakcja Cr(VI) z zastosowaniem eteru koronowego i reekstrakcja za pomocą roztworu NaOH jest prostą metodą umożliwiającą oddzielenie chromu(VI) od obecnego w roztworze żelaza(III). Zouhri i wsp. [81] sugerują, że ekstrakcja Cr(VI) z roztworów kwasu siarkowego za pomocą roztworów DC18C6 (E) w dichlorometanie przebiega z utworzeniem w fazie organicznej kompleksów par jonowych według następującego równania reakcji:



Wykazano, że z fazy wodnej zawierającej duże ilości kwasu siarkowego, DC18C6 ekstrahuje razem z chromem(VI) tylko niewielkie ilości kwasu. Ta właściwość eteru koronowego korzystnie odróżnia go od innych ekstrahentów o charakterze obojętnym, np. TBP i TOPO, które oprócz Cr(VI) ekstrahują również bardzo duże ilości kwasów mineralnych. Stwierdzono, że DC18C6 selektywnie ekstrahuje chrom(VI) z roztworów zawierających kationy Ni(II), Cr(III) i Fe(III).

Kolejnym ekstrahentem, na który można zwrócić uwagę jest N-tlenek 4-(5'-nonylo)pirydyny. Związek ten należy do grupy N-tlenków 4-alkilopochodnych pirydyny i wykazuje bardzo ważną cechę, a mianowicie ma zdolność selektywnej ekstrakcji chromu(VI) z roztworów w kwasach mineralnych. Badania ekstrakcji Cr(VI) z roztworów kwasu siarkowego 0,1 M roztworem ekstrahenta w benzenie wykazały, że stany równowagi ustalają się bardzo szybko (2 minuty), a ekstrakcja Cr(VI) zachodzi w szerokim zakresie stężeń metalu i jest efektywna nawet wtedy, gdy stężenie to jest mniejsze niż 10^{-6} M [18]. Z krzywych ekstrakcyjnych, obrazujących wpływ początkowego stężenia metalu i kwasu siarkowego w fazie wodnej, widoczne jest, że maksimum ekstrakcji uzyskane dla różnych stężeń początkowych chromu(VI) przesunę-

wa się w stronę wyższych stężeń kwasu siarkowego. Przy optymalnej kwasowości fazy wodnej, wartości osiąganych stosunków podziału mieszczą się w zakresie 10 - 35. Uzyskane wyniki pozwoliły autorom pracy [18] zaprojektować i uruchomić instalację doświadczalną, w której do odzysku Cr(VI) za pomocą N-tlenku, zastosowano kolumnę pulsacyjną.

2. 3. Właściwości ekstrakcyjne czwartorzędowych soli amoniowych

Czwartorzędowe sole amoniowe, o ogólnym wzorze $(R_4N^+)A^-$, można rozpatrywać jako sole czwartorzędowych zasad amoniowych $(R_4N^+)OH^-$. Należą one do grupy kationowych substancji powierzchniowo czynnych i znalazły szerokie zastosowanie w różnych gałęziach nauki i przemysłu. Stosowane są jako emulgatory, środki piorące, środki grzybobójcze, bakteriobójcze oraz jako efektywne ekstrahenty, a także jako kolektory we flotacji jonów. Właściwości czwartorzędowych soli amoniowych zależą od struktury kationu amoniowego, tj. od rodzaju i wielkości podstawników przy atomie azotu, a także od rodzaju ich anionu. Podstawnikami przy atomie azotu mogą być grupy alifatyczne o krótkim lub długim łańcuchu węglowodorowym, grupy aryłowe, alkiloaryłowe i inne [82].

Ekstrakcyjne właściwości soli amoniowych uzależnione są od wielu czynników, wśród których dużą rolę odgrywa ich struktura chemiczna, hydrofobowość, aktywność powierzchniowa oraz ich zdolność do asocjacji i dysocjacji. Procesom ekstrakcji za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych towarzyszą złożone zjawiska fizykochemiczne występujące w obu fazach ciekłych (wodnej i organicznej) oraz na granicy międzyfazowej. Sole amoniowe, jako substancje powierzchniowo czynne, ulegają w układzie ekstrakcyjnym adsorpcji na granicy faz, zmniejszając napięcie międzyfazowe. Zjawiska i procesy zachodzące na powierzchni międzyfazowej mają duży wpływ na kinetykę ekstrakcji. Ponadto, cząsteczki soli amoniowych w wodnych i niewodnych roztworach oddziałują między sobą i z cząsteczkami rozpuszczalnika tworząc w zależności od warunków fizykochemicznych, różnego rodzaju agregaty do micel włącznie. Obecność micel w roztworze powoduje jakościową zmianę właściwości roztworu, a procesy agregacji czwartorzędowych soli amoniowych i ich adsorpcji na powierzchni międzyfazowej są odpowiedzialne za wiele efektów występujących w układach ekstrakcyjnych [83].

Nadmierna aktywność powierzchniowa ekstrahentów jest na ogół nie wskazana, gdyż prowadzi do wytwarzania emulsji, co utrudnia, a czasem uniemożliwia oddzielenie fazy wodnej od organicznej. Jednak w niektórych przypadkach powstawanie w układzie ekstrakcyjnym emulsji, wynikające z tworzenia się micel lub odwróconych micel, może prowadzić do wzrostu selektywności ekstrakcji i/lub do jej przyspieszenia, a więc efektów zwiększających skuteczność tego procesu [84,85]. Znajac właściwości powierzchniowe związków organicznych można przewidywać ich zachowanie się w układach ekstrakcyjnych. Jednym z istotnych parametrów, na podstawie którego można oceniać właściwości powierzchniowe ekstrahenta jest napięcie międzyfazowe (powierzchniowe). Częsteczki ekstrahenta, poprzez adsorpcję na granicy faz, obniżają napięcie międzyfazowe w stosunku do układu rozpuszczalnik organiczny - woda. Na podstawie pomiarów zmian napięcia międzyfazowego w funkcji zmiany stężenia ekstrahenta (np.: izoterma Gibbsa) można wnioskować o aktywności powierzchniowej tego związku.

Vandegrift i wsp. [86], na podstawie izoterm adsorpcji Gibbsa otrzymanych z pomiarów aktywności powierzchniowej roztworów sześciu soli tridodecylometyloamoniowych i trioktylometyloamoniowych w o-ksylenie pozostających w równowadze z 2 M roztworami kwasów o anionie odpowiadającym soli amoniowej stwierdzili, że aktywność powierzchniowa badanych związków amoniowych praktycznie nie zależy od zmian hydrofobowości ich kationów, wynikających z zamiany grupy dodecylowej na oktylową. Natomiast rodzaj anionu związanego z kationem amoniowym ma istotny wpływ na tę właściwość. Wyznaczone w tych badaniach minimalne stężenie, przy którym powierzchnia międzyfazowa jest już nasycona zaadsorbowanymi cząsteczkami ekstrahenta (na izotermie Gibbsa odpowiada to punktowi przegięcia, przy którym napięcie międzyfazowe zaczyna się obniżać liniowo ze wzrostem stężenia ekstrahenta) wynosi dla chlorku trioktylometyloamoniowego $3,5 \cdot 10^{-7}$ mol/dm³ i dla azotanu trioktylometyloamoniowego $1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³. Aktywność powierzchniowa badanych soli amoniowych, w zależności od rodzaju obecnego w nich anionu, wzrasta w następującym szeregu: $\text{ClO}_4^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$. Sekwencja ta jest zgodna ze wzrastającym stopniem agregacji soli amoniowych oraz wzrastającą wartością ich momentu dipolowego [86].

Zdolność do agregacji soli amin z jednakowym anionem i tym samym rodzajem podstawnika(ów) przy atomie azotu wzrasta w szeregu: aminy trzeciorzędowe < aminy drugorzędowe < czwartorzędowe sole amoniowe < aminy pierwszorzędowe [87]. W wybranym rozpuszczalniku, agregacja soli alkiloamoniowych z takim samym rodzajem kationu zależy od rodzaju anionu i wzrasta w szeregu: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^-$. Wzrost temperatury

powoduje obniżenie stopnia agregacji soli. Z reguły przyjmuje się, że wielkość agregatów soli alkiloamoniowych maleje ze wzrostem długości łańcuchów grup alkilowych przy atomie azotu, a średni stopień agregacji zależy od stężenia czwartorzędowej soli amoniowej i przy pewnym jej określonym stężeniu w roztworze, osiąga maksimum. Stopień agregacji soli alkiloamoniowych w roztworze zależy od rodzaju rozpuszczalnika a jego wartość jest tym wyższa, im niższa jest wartość przenikalności dielektrycznej rozpuszczalnika w następującym szeregu: nitrobenzen < chloroform < benzen < ksylen < tetrachlometan < cykloheksan < węglowodory alifatyczne [87]. Ponadto, godne uwagi jest to, że w procesie ekstrakcji powstałe w fazie organicznej agregaty soli amoniowych zachowują się najczęściej podobnie jak ich monomery, tzn. każdy agregat ekstrahuje tylko jeden jednoujemny anionowy kompleks metalu. Stopień agregacji soli amoniowych w układzie ekstrakcyjnym można zmniejszyć poprzez zastosowanie bardziej polarnego rozcieńczalnika, np.: węglowodoru aromatycznego lub przez dodanie modyfikatora będącego silną zasadą Lewisa, np.: oktanolu lub TBP [88].

Badania właściwości benzenowych roztworów soli tetraheptyloamoniowych [89] wykazały, że liczba monomerów obecnych w agregacie wzrasta ze wzrostem rozmiaru anionu w cząsteczce soli amoniowej oraz ze wzrostem jej momentu dipolowego w roztworze, w następującym szeregu: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < [\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Stopień agregacji chlorku i azotanu amoniowego wynosi od 3 do 25, a liczba monomerów w agregacie z anionem $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ wynosi 50. Natomiast badania wykonane w układzie dwufazowym: chlorek tetraheptyloamoniowy - o-ksylen - ZnCl_2 - 1 M Cl^- , nie wykazały w fazie organicznej obecności tak dużych agregatów jak w układzie jednofazowym [89].

Rakhmanko i wsp. [90] wykonali badania agregacji i dysocjacji czwartorzędowych soli amoniowych, zawierających w cząsteczce różne kationy, a mianowicie: kation tributylooktadecylo-, triheksyloetylo-, tridecyloetylo-, tridecylometylo-, tridodecylometyloamoniowy oraz następujące aniony: I^- , SCN^- , $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$. Stężenia minimalne soli amoniowych w toluenie, przy których zaczyna się proces ich agregacji są rzędu 10^{-4} - 10^{-3} mol/dm³. Agregacja soli w tym rozpuszczalniku ma dwojaki charakter. Po pierwsze, powstają agregaty elektroobojętne, po drugie, występują również agregaty kationowe i anionowe. Proces dysocjacji jonowej można przedstawić równaniem:



W efekcie tego procesu roztwory soli amoniowych w toluenie wykazują zdolność przewodzenia prądu elektrycznego. Z pomiarów przewodnictwa roztworów soli tributylooktadecyloamo-

niowych w toluenie wynika, że w zakresie ich stężeń 0,06 - 0,09 mol/dm³ następuje gwałtowny spadek przewodnictwa. Wartość przewodnictwa osiąga minimum przy stężeniu soli wynoszącym około $3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³. W tym przypadku wykazano, że $m = n = 1$, wobec czego $m + n + 1 = 3$ i z równania (39) wynika udział trzech cząsteczek $(R_4N^+)A^-$ w procesie dysocjacji. Przy tym stężeniu soli, obok agregatów jonowych, występują również małe ilości agregatów elektrobojetych (cząsteczkowych) o średnim stopniu agregacji równym 3.

Czwartorzędowe sole amoniowe mogą w fazie organicznej ulegać hydratacji z utworzeniem nie stechiometrycznych hydratów o ogólnym wzorze $[(R_4N^+)_x A^{x-}] \cdot h H_2O$ [91]. Współczynnik h umownie nazwano „stopniem hydratacji” czwartorzędowej soli amoniowej. Wartości h wyznaczone dla takiego samego kationu amoniowego zależą od rodzaju anionu i rosną w następującym szeregu: $I^- < NO_3^- < Br^- < Cl^- < HSO_4^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < OH^-$. Natomiast w zależności od rodzaju rozpuszczalnika w fazie organicznej, wartości h maleją w szeregu: nitrobenzen > chlorobenzen > benzen > toluen > ksylen > chloroform > tetrachlometan. Zaobserwowano, że „stopień hydratacji” czwartorzędowych soli amoniowych zmniejsza się, gdy wzrasta ich stopień agregacji oraz gdy w fazie organicznej obecny jest inny ekstrahent, posiadający zdolności do tworzenia wspólnych asocjatów.

Według Schilla [92], proces ekstrakcji par jonowych związków organicznych, w tym czwartorzędowych soli amoniowych, obejmuje dwa etapy, a mianowicie przeniesienie par jonów (HA^+ , X^-) pomiędzy dwoma fazami, tj. z fazy o wysokiej polarności (wodnej) do fazy o mniejszej polarności (organicznej) oraz utworzenie par jonowych (HAX) w fazie organicznej. Równowagę tego procesu, obejmującą zarówno wpływ przeniesienia międzyfazowego jak i utworzenie par jonowych, można zilustrować następującymi równaniami:



$$K_{ex} = \frac{[HAX]_o}{[HA^+]_a \cdot [X^-]_a} \quad (41)$$

gdzie: K_{ex} - stała ekstrakcji par jonowych.

Jeżeli w układzie ekstrakcyjnym nie zachodzą żadne reakcje uboczne, wówczas stosunek podziału kationu (D_{HA^+}), np.: amoniowego, zależy od wartości stałej ekstrakcji (K_{ex}) par jonowych i od stężenia anionu (X^-) w fazie wodnej, według następującego wzoru:

$$D_{HA^+} = \frac{[HAX]_o}{[HA^+]_a} = K_{ex} \cdot [X^-]_a \quad (42)$$

Wpływ na ekstrakcję par jonowych mogą mieć różne reakcje uboczne [92]. W przypadku soli amoniowych należy brać pod uwagę ich agregację i dysocjację w fazie organicznej, zwłaszcza wtedy, gdy są stosowane jako ekstrahenty. Zatem, jeżeli proces ekstrakcji par jonowych zależy od reakcji ubocznych, to równowagę ekstrakcji lepiej jest wyrażać za pomocą warunkowej stałej równowagi (K_{ex}^*), zdefiniowanej wzorem:

$$K_{\text{ex}}^* = \frac{c_{\text{HAX(o)}}}{c_{\text{HA}^+(\text{a})} \cdot c_{\text{X}^-(\text{a})}} = K_{\text{ex}} \cdot \frac{\alpha_{\text{HAX}}}{\alpha_{\text{HA}^+} \cdot \alpha_{\text{X}^-}} \quad (43)$$

w którym: c - równowagowe stężenia analityczne reagentów, M.

Współczynniki α we wzorze (43) uwzględniają wpływ reakcji ubocznych, którym mogą ulegać reagenty w obydwu fazach, wodnej i organicznej. Pary jonowe w fazie organicznej mogą ulegać dysocjacji zgodnie z równaniem:



$$K_{\text{dys.}} = \frac{[\text{HA}^+]_{\text{o}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{o}}}{[\text{HAX}]_{\text{o}}} \quad (45)$$

Stała dysocjacji ($K_{\text{dys.}}$) wyrażona wzorem (45) w połączeniu z wzorem (43), pozwala ocenić wpływ dysocjacji w fazie organicznej na wartości stałych ekstrakcji par jonowych [92]:

$$K_{\text{ex}}^* = K_{\text{ex}} \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{K_{\text{dys.}}}{K_{\text{ex}} \cdot [\text{HA}^+]_{\text{a}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{a}}}} \right) \quad (46)$$

Wartości stałych dysocjacji par jonowych zależą od natury i rodzaju wzajemnych oddziaływań pomiędzy jonami oraz od ich oddziaływań z rozpuszczalnikiem. Wartości stałych dysocjacji czwartorzędowych soli amoniowych wzrastają wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika, mierzonej wartością przenikalności dielektrycznej, np.: wartości $pK_{\text{dys.}}$ pikrynianu trimetyloetyloamoniowego wynoszą: 2,76 w 1-pentanolu, 3,17 w metyloizobutyloketonie i 5,27 w octanie etylu. Czwartorzędowe sole amoniowe mogą w fazie organicznej ulegać agregacji z utworzeniem wyższych agregatów, np.: dimerów, tetramerów i innych [92]. Proces dimeryzacji par jonowych oraz stałą równowagi dimeryzacji ($K_{\text{dimer.}}$) przedstawiają poniższe równania:



$$K_{\text{dimer.}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}_2\text{X}_2]_{\text{o}}}{[\text{HAX}]_{\text{o}}^2} \quad (48)$$

Proces dimeryzacji powoduje wzrost warunkowej stałej ekstrakcji par jonowych (K_{ex}^*), co ilustruje poniższe wyrażenie, otrzymane z połączenia równań (48) i (43):

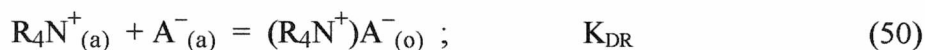
$$K_{\text{ex}}^* = \left\{ 1 + K_{\text{dimer.}} \cdot K_{\text{ex}} \cdot [\text{HA}^+]_{\text{a}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{a}} \right\} \quad (49)$$

Wartości stałych dimeryzacji halogenków, sulfonianów i pikrynianów czwartorzędowych soli amoniowych w chloroformie są rzędu $10 \div 100$ [92].

Duży wpływ na wartości stałych ekstrakcji par jonowych ma długość łańcuchów grup alkilowych w kationie amoniowym, rodzaj anionu oraz właściwości rozpuszczalnika w fazie organicznej. Podobnie jak w innych szeregach homologicznych, wartości $\log K_{\text{ex}}$ par jonowych wzrastają o około 0,5 - 0,6 jednostek, wtedy gdy długość łańcucha węglowodorowego grupy alkilowej w kationie amoniowym wzrasta o jedną grupę CH_2 . Stałe ekstrakcji par jonowych z anionami zdolnymi do akceptacji wiązania wodorowego, np.: w układzie chloroform - woda lub dichlorometan - woda, wzrastają w następującym szeregu: czwartorzędowe sole amoniowe < aminy pierwszorzędowe < aminy drugorzędowe < aminy trzeciorzędowe. Kolejność związków w tym szeregu zmienia się, jeżeli cząsteczki rozpuszczalnika organicznego nie będą zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. W przypadku czwartorzędowych soli amoniowych, zmiana rozpuszczalnika z donorowego (CH_3Cl lub CH_2Cl_2) na akceptorowy (octan etylu lub metyloizobutyloketon) powoduje znaczne obniżenie wartości ich stałych ekstrakcji [92].

W odróżnieniu od Schilla [92] i Siekierskiego [93], w dalszej części niniejszej pracy, stała równowagi reakcji (40) będzie dla uproszczenia nazywana stałą podziału soli amoniowej i oznaczana symbolem K_{DR} , zamiast K_{ex} . Symbol ($K_{\text{ex/A}^-}$) będzie używany do opisu równowag jonowymiennej ekstrakcji różnych anionów za pomocą wybranej soli amoniowej.

Wpływ niektórych anionów na stałe podziału (K_{DR}) czwartorzędowych soli amoniowych z: kationem tetrabutylamoniowym (TBA) w układzie chloroform - woda [92], kationem trioktylometylamoniowym (TOMA) w układzie chlorobenzen - woda [94], kationem tetracylodimetylobenzyloamoniowym (TDBA) w układzie chloroform - woda [95] i kationem heksadecylotrimetylamoniowym (HDMA) w układzie chloroform - woda [96] przedstawiono w tabeli 2. Zamieszczone w tej tabeli wartości stałych podziału czwartorzędowych soli amoniowych zostały wyznaczone dla następującej równowagi:



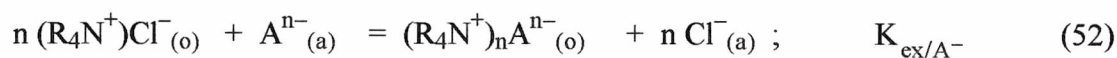
$$K_{\text{DR}} = \frac{[(\text{R}_4\text{N}^+) \text{A}^-]_{\text{o}}}{[\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{a}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{a}}} \quad (51)$$

Tabela 2. Stałe podziału (K_{DR}) niektórych czwartorzędowych soli amoniowych

A^-	log K_{DR}				$\Delta G^0_{hydr.}$ [kJ/mol] [97,98]
	TBA chloroform [92]	TOMA chlorobenzen 20 °C [94]	TDBA chloroform 20 °C [95]	HDMA chloroform [96]	
Cl^-	- 0,11	4,00	5,11	2,20	- 347
Br^-	1,29	5,34	5,93	3,48	- 321
NO_3^-	1,39	5,81	-	3,30	- 306
I^-	3,01	7,32	7,27	4,73	- 283
ClO_4^-	3,48	8,47	7,40	5,03	- 214
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	-	22,41	-	-	-
4-(2-pirydazolo)- rezorcynol (forma aniono- wa)	-	7,80	7,31	-	-
CH_3COO^-	2,10	-	-	-	- 374
orańż metylowy (forma aniono- wa)	5,47	-	-	-	- 230*)
pikrynian	5,91	-	-	-	- 188*)

*) - dane z pracy [98]

Natomiast dane zestawione w tabeli 3, ilustrują wpływ rodzaju rozpuszczalnika i anionu na stałe ekstrakcji jonowymiennej (K_{ex/A^-}) chlorkiem trioktylometyloamoniowym (Aliquat 336) w chlorobenzenie [94], w benzenie z dodatkiem 5 % (v/v) izodekanolu [99] i w Solvesso (≥ 97 % węglowodorów aromatycznych) [100]. Wartości stałych K_{ex/A^-} w tej tabeli zostały wyznaczone dla następującej równowagi:

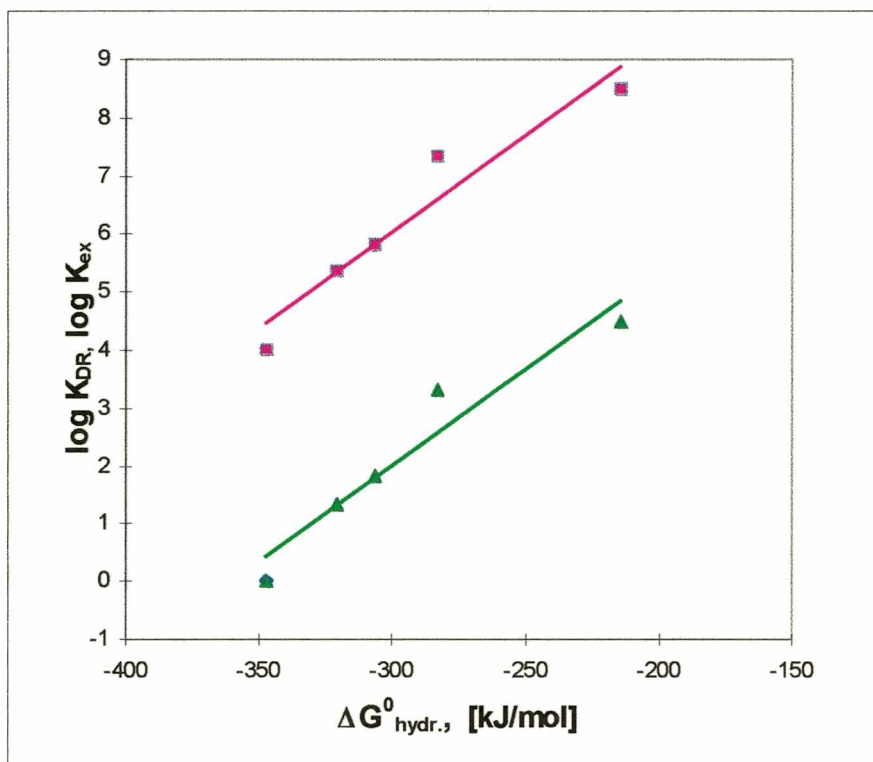


$$K_{ex/A^-} = \frac{[(R_4N^+)_n A^{n-}]_o \cdot [Cl^-]_a^n}{[R_4N^+Cl^-]_o^n \cdot [A^{n-}]_a} \quad (53)$$

Tabela 3. Stałe ekstrakcji ($K_{\text{ex/A}^-}$) niektórych anionów chlorkiem trioktylometryloamoniowym (Aliquat 336)

A^-	$\log K_{\text{ex/A}^-}$			$\Delta G^0_{\text{hydr.}}$ [kJ/mol] [97]
	chlorobenzen 20 °C [94]	benzen + 5 % izo- dekanolu, 25 °C [99]	Solvesso 25 °C [100]	
OH^-	-	- 2,02	- 1,54	- 439
SO_4^{2-}	-	- 1,35	- 1,34	- 1090
HSO_4^-	-	- 0,19	- 0,20	-
Br^-	1,34	1,13	-	- 321
NO_3^-	1,81	1,44	1,38	- 306
SCN^-	-	3,30	3,23	- 287
I^-	3,32	2,85	-	- 283
ClO_4^-	4,47	4,14	-	- 214
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	10,41	-	-	-

Według autorów pracy [94], wartości stałych K_{DR} i $K_{\text{ex/A}^-}$ (tabela 2 i 3) wskazują, że selektywność ekstrakcji nieorganicznych anionów solami z kationem trioktylometryloamoniowym (TOMA) maleje w następującym szeregu: $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \gg \text{SO}_4^{2-}$. W tej samej kolejności zmienia się również selektywność ekstrakcji anionów solami z kationem tetracylodimetylobenzyloamoniowym (TDBA), tetrabutylamoniowym (TBA) i heksadecylotriametyloamoniowym (HDMA). Zmniejszająca się w tym szeregu efektywność ekstrakcji anionów jest zgodna z ogólnie znaną hipotezą, że łatwiej ulegają ekstrakcji aniony o większym promieniu jonowym i niższym ładunku, tzn. aniony o niższej entalpii swobodnej hydratacji ($\Delta G^0_{\text{hydr.}}$ - tabele 2 i 3). Innymi słowy, wartości stałych ekstrakcji oraz wartości stałych podziału par jonowych zawierających taki sam kation amoniowy rosną wraz ze zmniejszaniem się wartości entalpii swobodnej hydratacji anionów. Zależność tę dla soli z kationem trioktylometryloamoniowym (stałe podziału - tabela 2) i dla chlorku trioktylometryloamoniowego (stałe ekstrakcji - tabela 3) w układzie chlorobenzen - woda [94], zilustrowano na wykresie (Rys. 2).



Rys. 2. Zależność $\log K_{\text{DR}}$ (■) soli amoniowych z kationem TOMA i anionami kolejno Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , ClO_4^- oraz $\log K_{\text{ex/A}^-}$ (▲) tych anionów chlorkiem trioktylometyloamoniowym w układzie chlorobenzen - woda [94] od wartości ich entalpii swobodnej hydratacji [97]

Rakhmanko i wsp. [101] wyznaczyli stałe ekstrakcji jonów OH^- czwartorzędowymi solami z kationem trioktylooktadecyloamoniowym (TOODA). Jony OH^- ekstrahowano z fazy wodnej o pH 12 roztworami odpowiednich soli w toluenie. Wartości tych stałych, zamieszczone w tabeli 4, wyznaczono dla równowag ekstrakcji opisanych poniższym ogólnym równaniem:



$$K_{\text{ex/OH}^-} = \frac{[(\text{R}_4\text{N}^+)\text{OH}^-]_{\text{o}} \cdot [\text{A}^-]_{\text{a}}}{[(\text{R}_4\text{N}^+)\text{A}^-]_{\text{o}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{a}}} \quad (55)$$

Tabela 4. Stałe ekstrakcji jonów OH^- solami trioktylooktadecyloamoniowymi

A^-	$\log K_{\text{ex}/\text{OH}^-}$	ΔG_{hydr}^0	
	TOODA w toluenie 20 °C [101]	kcal/mol [102, 103]	[kJ/mol]
OH^-	-	- 90 ^{*)}	- 378
Cl^-	2,78	- 79	- 331
Br^-	4,16	- 72	- 302
NO_3^-	4,95	- 69	- 289
I^-	6,26	- 64	- 268
SCN^-	6,95	- 61	- 256
ClO_4^-	8,08	- 56 ^{*)}	- 235

^{*)} - wartość ΔG_{hydr}^0 z pracy [103]

Szmidt i Rybakow [103] wykorzystując wyniki swoich wcześniejszych badań wykazali, że stałe ekstrakcji anionowymiennej:

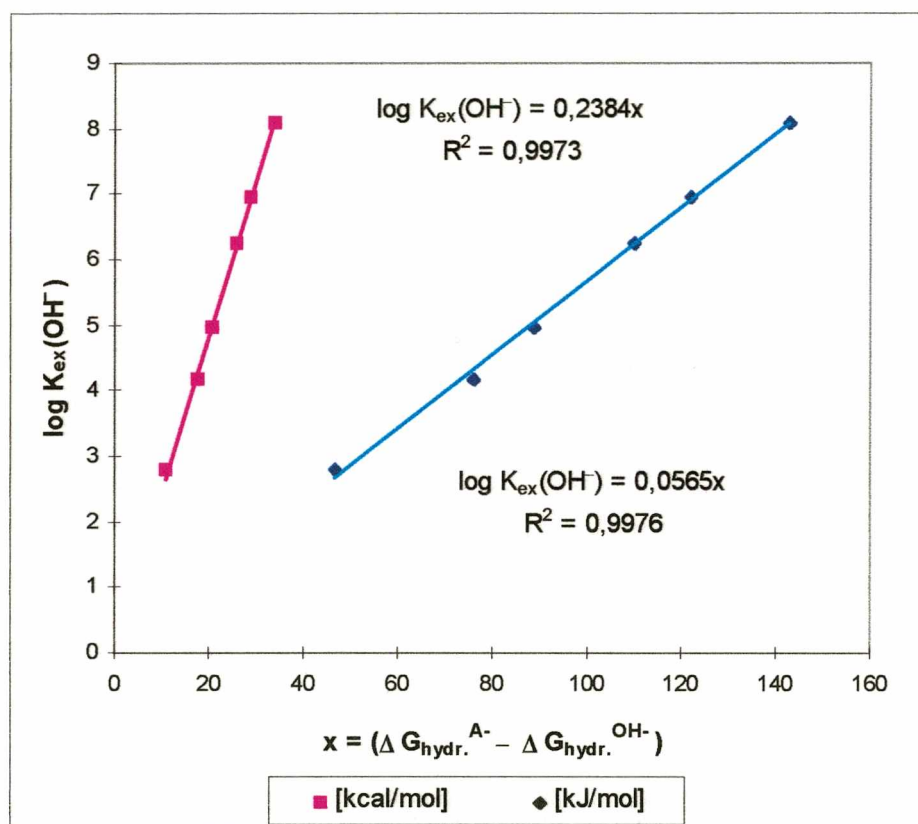


w wielu układach ekstrakcyjnych mogą być opisane w oparciu o liniową zależność entalpii swobodnej hydratacji wymienianych anionów (A^- , X^-), następującym równaniem:

$$\log K_{\text{ex}/\text{X}^-} = b \left(\Delta G_{\text{hydr}}^{\text{A}^-} - \Delta G_{\text{hydr}}^{\text{X}^-} \right) \quad (57)$$

Występujący w równaniu (57) współczynnik b ma wartość stałą dla serii układów ekstrakcji anionowymiennej, w których wszystkie ekstrahenty mają taki sam hydrofobowy kation (B^+). Wartość b rośnie wraz ze zmianą rodzaju kationu B^+ w następującym szeregu: kation alkiloamin drugorzędowych < alkiloamin trzeciorzędowych < czwartorzędowych soli alkiloamoniowych. Autorzy pracy [103] ustalili, że równanie (57) ze współczynnikiem $b = 0,236$ bardzo dobrze opisuje 33 układy ekstrakcji anionowymiennej solami trioktylooktadecyloamoniowymi w toluenie. Współczynnik ten daje dobrą korelację pomiędzy eksperymentalnymi i wyznaczonymi z równania (57) wartościami stałych ekstrakcji dla następujących anionów: Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , pikrynianów oraz anionowych form dinitrofenolu, oranżu metylowego i czerwieni metylowej. Jednak w przypadku jonów OH^- i ClO_4^- stwierdzono, że między obliczanymi z równania (57) i eksperymentalnymi wartościami K_{ex/X^-} występują stałe systema-

tyczne odchylenia. Skłoniło to autorów do wniosku, że ówczśnie dostępne wartości ΔG_{hydr}^0 niektórych jonów są obarczone dużym błędem [103]. Wniosek ten jest zgodny z opinią Barrowa [104], który stwierdził, że różne źródła literaturowe podają dla tego samego jonu wartości entalpii swobodnej hydratacji różniące się nawet o 10 kcal/mol (41,9 kJ/mol). Autorzy pracy [103] wykazali, że wykorzystując wyznaczone przez Rakhmanko i wsp. [101] wartości stałych ekstrakcji jonów OH^- i ClO_4^- różnymi solami trioktylooktadecyloamoniowymi, można z równania (57) wyznaczyć z dobrą dokładnością wartości entalpii swobodnej hydratacji tych anionów, które wynoszą odpowiednio: -90 kcal/mol i -56 kcal/mol (tabela 4). Jak jednak można zauważyć, zależność (57) z ustalonym przez autorów pracy [103] współczynnikiem $b = 0,236$ jest słuszna tylko wtedy, gdy wartości entalpii swobodnej hydratacji są wyrażone w kcal/mol. W przypadku wyrażenia tych wartości w jednostkach układu SI czyli w kJ/mol (tabela 4), otrzymujemy równoważną zależność, w której wartość $b = 0,0565$, co zilustrowano na wykresie (Rys. 3).



Rys. 3. Zależność $\log K_{\text{ex}/\text{OH}^-}$ od entalpii swobodnej hydratacji wymienianego anionu A^- = kolejno Cl^- , Br^- , NO_3^- , I^- , SCN^- , ClO_4^- . Ekstrahent: roztwory soli trioktylooktadecyloamoniowych w toluenie

Badania ekstrakcji [75,105] anionowych form niektórych metali za pomocą czwartorzędowych soli amoniowych wykazały, że efektywność ekstrakcji metali zależy od rodzaju anionu obecnego w cząsteczce soli amoniowej. Wydajność ekstrakcji oksoanionów Cr(VI), Mo(VI), W(VI) i V(V) z roztworu zawierającego 0,005 M jonów metalu i 0,2 M wodorotlenku sodu za pomocą benzenowych roztworów różnych związków trioktylometyloamoniowych zależy od ich anionu i maleje w następującym szeregu: $\text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{ClO}_4^-$ [75,105]. Malejąca w tym szeregu zdolność ekstrakcyjna poszczególnych związków amoniowych jest zgodna ze wzrastającymi wartościami stałych ekstrakcji jonów OH^- solami trioktylooktadecyloamoniowymi, które wyznaczono w pracy [101].

Jednak nie wszystkie wyniki badań ekstrakcji anionów czwartorzędowymi solami amoniowymi można wyjaśnić za pomocą hipotezy, że łatwiej ekstrahowane są aniony o niższej entalpii swobodnej hydratacji, czyli aniony o słabszych właściwościach hydrofilowych. Wyjątek stanowią wyznaczone dla jonów $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ w układzie TOMA-Cl - chlorobenzen, stałe K_{DR} i $K_{\text{ex/A}^-}$ (tabele 2, 3), których wartości są wyższe od wartości tych stałych wyznaczonych w tym samym układzie dla mniejszych i z niższym ładunkiem jonów ClO_4^- [94]. Podobne wyniki, w których stosunkowo duże aniony z wysokim ładunkiem ekstrahowane są lepiej niż aniony z niższym ładunkiem, otrzymano w badaniach ekstrakcji anionowych kompleksów Fe(III) i V(V) z EDTA (H_4Y) za pomocą Aliquat 336 w dichloroetanie [61]. Ustalona w tych badaniach selektywność ekstrakcji anionów maleje w następującym szeregu: $\text{FeY}(\text{OH})_2^{3-} > \text{FeY}(\text{OH})^{2-} > \text{FeY}^-$ i $\text{VO}_2\text{Y}^{3-} > \text{VO}_2\text{HY}^{2-}$. Autorzy pracy [94], porównując wyniki swoich badań z wynikami prac [61] i [95] sugerują, że selektywność ekstrakcji anionów zależy nie tylko od ich rodzaju ale również w dużym stopniu od rodzaju kationu amoniowego i od właściwości rozpuszczalnika w fazie organicznej, a także od wzajemnych oddziaływań w obydwu fazach, wodnej i organicznej, pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika lub wody i utworzoną parą jonową.

Wpływ rodzaju kationu na stałe podziału czwartorzędowych soli amoniowych ilustrują np.: dane zamieszczone w tabeli 2. Można zauważyć, że w układzie chloroform - woda, wartości K_{DR} wyznaczone dla soli z takim samym anionem rosną wraz ze wzrostem ilości atomów węgla w podstawnikach alkilowych i arylowych przy atomie azotu w następującym szeregu: kation TBA < HDMA < TDBA [92,95,96]. Wpływ rodzaju kationu na wartości stałych podziału czwartorzędowych soli amoniowych jest wyraźniej widoczny w pracy Czapkiewicz-

Tutaj i Czapkiewicz [106]. Autorzy wyznaczyli stałe podziału 15 bromków n-alkiloamoniowych w układzie 1,2-dichloroetan - woda, w temperaturze 25 °C. Badane sole amoniowe typu $\text{RNR}'_3\text{Br}$ były homologami, a ilość atomów węgla w podstawnikach zmieniała się w następujących zakresach: $\text{R} = 1 \div 15$ i $\text{R}' = 1 \div 6$. Sumaryczna ilość atomów węgla w podstawnikach zmieniała się w zakresie od 13 do 24. Porównując wyznaczone przez autorów wartości stałych podziału widoczne jest, że wzrastają one wraz ze wzrostem sumarycznej ilości atomów węgla w podstawnikach przy atomie azotu, tj. wraz ze wzrostem objętości kationu amoniowego, np.: wartość $\log K_{\text{DR}}$ wyznaczona dla bromku z kationem o najmniejszej liczbie atomów C = 13, czyli tributylometyloamoniowego wynosi: - 0,41, a wartości $\log K_{\text{DR}}$ bromków z kationami o największej liczbie atomów C = 24, czyli tetraheksyloamoniowego i jego niesymetrycznego izomeru, czyli tributylodecyloamoniowego wynoszą odpowiednio: 5,22 i 4,49 [106]. Wpływ rodzaju kationu amoniowego, a także rodzaju rozpuszczalnika na stałe podziału czwartorzędowych soli amoniowych badali również Jalhoom i Siekierski [93]. Wyznaczone w temperaturze 25 °C, wartości stałych podziału chloranów(VII) tetra-n-propylo-, tetra-n-butylo- i tetra-n-pentyloamoniowych w układach chlorobenzen - woda i o-dichlorobenzen - woda, rosną wraz ze wzrostem objętości kationu amoniowego, niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika w fazie organicznej. Jednak wartości tych stałych dla takiego samego kationu amoniowego są wyższe w układzie o-dichlorobenzen - woda niż chlorobenzen - woda.

Czynnikiem, który może wpływać na wartości stałych ekstrakcji anionów jest również siła jonowa fazy wodnej. Rakhmanko i wsp. [107] w badaniach ekstrakcji jonów SO_4^{2-} z fazy wodnej o $\text{pH} = 7$ za pomocą roztworów chlorku trinonylooktadecyloamoniowego w toluenie oraz w jego mieszaninach z heptanolem i z dekanem, wykazali, że stała ekstrakcji jonów SO_4^{2-} ($K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}}$) zależy od siły jonowej (I) fazy wodnej i zmienia się zgodnie z następującym równaniem:

$$\log K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}}^* = \log K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}} + 2,27 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (58)$$

Oprócz wymienionych wcześniej czynników, takich jak np.: wielkość ładunku anionu, jego objętość, rodzaj i wielkość podstawników w kationie amoniowym, istotny wpływ na ekstrakcję anionów kompleksowych metali może mieć również ich budowa przestrzenna.

Irving i Damodaran [108] na podstawie wyznaczonych stałych ekstrakcji kompleksów cyjankowych różnych metali [Ag, Au(I), Au(III), Hg(II), Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pt(II)] roztworami soli zawierającej kation tetraheksyloamoniowy i anion soli Erdmanna $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$

azotanowych; chromu(VI), molibdenu(VI) i wolframu(VI) z roztworów węglanowych o pH > 7 [91]. Sole tetrabutylamonio- zastosowano do ekstrakcji halogenków Cu(I) i Cu(II) [110]. Didodecyldimetylo-, dioktadecyldimetylo-, tetraheksylo-, tetraoktylo- i tetradecyloamonio- we bromki zastosowano w badaniach transportu lantanowców przez polimeryczne membrany inkluzyjne z trioctanu celulozy [111].

2. 4. N-tlenki pochodnych zasad heterocyklicznych

Z danych literaturowych wynika, że N-tlenki hydrofobowych amin trzeciorzędowych, np.: tri-(n-oktylo)aminy, wykazują cechy ekstrahentów solwujących, zdolnych do ekstrakcji kwasów i soli [112]. Najprostszym przedstawicielem N-tlenków zasad heterocyklicznych jest N-tlenek pirydyny, który jest związkiem o szczególnie interesującej strukturze. Stabilizacja mezomeryczna N-tlenku pirydyny wpływa na jego trwałość, właściwości fizyczne (np.: wielkość momentu dipolowego 4,24 D) i reaktywność, np.: reakcje podstawienia zarówno nukleofilowego jak i elektrofilowego w pierścieniu, w pozycjach 2 i 4 oraz zdolność atomu tlenu w grupie NO do reakcji podstawienia nukleofilowego [113,114].

N-tlenki pirydyny, chinoliny i ich pochodne podstawione w pierścieniu prostymi lub rozgałęzionymi grupami alkilowymi, mają pewne znaczenie w chemii koordynacyjnej [115,116] oraz w badaniach ekstrakcji kompleksów metali [112]. Heterocykliczne N-tlenki mogą tworzyć stabilne połączenia addycyjne z obojętnymi solami i chelatowymi kompleksami metali. N-tlenek pirydyny i jego homologi mono- i dimetylowe próbowano zastosować jako związki powodujące zwiększenie efektywności ekstrakcji (efekt synergiczny) chelatowych kompleksów metali [117,118]. Hydrofobowe N-tlenki alkilopirydyn z długołańcuchowymi grupami alkilowymi w pozycji 2, np.: N-tlenki 2-(1'-nonylo)-, 2-(1'-izononylo)- i 2-(9'-heptadecylo)pirydyny, zastosowano do ekstrakcji obojętnych soli U(VI) [112]. Tylko hydrofobowe N-tlenki alkilopochodne pirydyny lub chinoliny zostały zastosowane do ekstrakcji anionowych kompleksów metali z kwaśnych roztworów [112]. Ejaz [119] badał ekstrakcję śladów oksoanionów wolframu(VI) z roztworów kwaśnych za pomocą roztworów N-tlenku 4-(5'-nonylo)pirydyny (NPO) w węglowodorach aromatycznych. Gashgari i wsp. [18] wykonali badania ekstrakcji Cr(VI) z roztworów kwasu azotowego, solnego i siarkowego za pomocą roztworów NPO w benzenie. Autorzy wykazali, że w optymalnych warunkach stosunki podziału Cr(VI) przekraczają wartość 10, podczas gdy współczynniki rozdziału wyznaczone dla chro-

mu(VI) i kilku innych jonów metali, np.: Ba(II), Mg(II), Fe(III), Al(III), Zr(IV), Mo(VI) osiągają wartości powyżej 1000.

W środowisku kwaśnym heterocykliczne N-tlenki ulegają protonowaniu [117,120,121]. Stałe protonowania (K_H) N-tlenków lub stałe dysocjacji ($K_a = K_H^{-1}$) odpowiadających im kationów zależą od rodzaju i położenia podstawnika(ów). N-tlenki pirydyny podstawionej w pozycji 2 są z reguły silniejszymi zasadami niż N-tlenki z takim samym podstawnikiem w pozycji 3 i 4, co ilustrują wartości ich stałych dysocjacji zebrane w tabeli 5.

Tabela 5. Wartości stałych dysocjacji (K_a) niektórych protonowanych N-tlenków pochodnych jednopodstawionej pirydyny (25 °C)

Pozycja i rodzaj podstawnika	pK_a	Poz. lit.
H	0,602	[115]
H	0,709	[117]
2-CH ₃	1,034	[115]
2-CH ₃	1,02	[118]
3-CH ₃	0,823	[115]
3-CH ₃	1,08	[117,118]
4-CH ₃	1,086	[115]
4-CH ₃	1,29	[117,118]
2-C ₂ H ₅	1,19	[117]
3-C ₂ H ₅	0,97	[117]
3-C ₄ H ₉	0,84	[117]
4-C ₄ H ₉	1,16	[117]
2-C ₆ H ₅	0,77	[117]
3-C ₆ H ₅	0,74	[117]
4-C ₆ H ₅	0,84	[117]
2-OCH ₃	1,23	[117]
4-OCH ₃	2,05	[117]
2-NO ₂	- 2,13	[117]
4-NO ₂	1,34	[117]
2-Cl	- 0,83	[117]
3-Cl	1,34	[117]

Rozpuszczalność N-tlenków amin trzeciorzędowych, w tym zasad heterocyklicznych, w wodzie i w roztworach wodnych zależy od zasadowości i hydrofobowości tych związków oraz od stężenia kwasów w roztworze. W ciekłych układach dwufazowych N-tlenki ulegają podziałowi między fazą wodną i fazą organiczną, zgodnie z poniższym równaniem:

$$L_{(a)} = L_{(o)}; \quad K_{DR} \quad (60)$$

gdzie L oznacza cząsteczki N-tlenku, natomiast indeksy (a) i (o) odnoszą się odpowiednio do fazy wodnej i organicznej. Stałą podziału (K_{DR}) zdefiniowaną wzorem:

$$K_{DR} = \frac{[L]_o}{[L]_a} \quad (61)$$

wyznacza się na podstawie równowagowych stężeń N-tlenku w obydwu fazach. Wartość stałej podziału zależy między innymi od hydrofobowości danego N-tlenku, składu i siły jonowej fazy wodnej oraz właściwości rozpuszczalnika organicznego, zwanego dalej również rozcieńczalnikiem. Wartości stałych podziału N-tlenków tri-(n-oktylo)aminy, pirydyny, chinoliny oraz niektórych ich pochodnych w różnych układach dwufazowych rozpuszczalnik organiczny - woda przedstawiono w tabeli 6.

2. 5. Wpływ rozcieńczalników na równowagi w układach ekstrakcyjnych w ujęciu modelu Kamleta - Tafta

Oddziaływania w roztworach między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem bada się zazwyczaj w następujących układach modelowych:

- seria roztworów różnych substancji rozpuszczonych w takim samym rozpuszczalniku,
- seria roztworów jednej substancji rozpuszczonej w różnych rozpuszczalnikach.

Wygodnym narzędziem do interpretacji uzyskanych wyników jest metoda oparta na „liniowych zależnościach energii swobodnej solwatacji” (LSER - Linear Solvation Energy Relationships) i różnych półempirycznych wieloparametrowych modelach oddziaływań między rozpuszczalnikami i substancjami rozpuszczonymi [124]. O ile w pierwszym przypadku stosuje się model efektów rozpuszczalnikowych Kamleta - Tafta [125], to w drugim przydatny jest model efektów substancji rozpuszczonych, opracowany przez Abrahama [126].

Ogólna postać modelu Kamleta - Tafta w zastosowaniu do analizy efektów rozpuszczalnikowych uwzględniającej serię substancji należących do tego samego szeregu homologicznego jest następująca:

$$Y = f(\pi^*, \alpha, \beta, \delta_H^2, V_x) \quad (62)$$

gdzie Y jest wielkością zależną od cech rozpuszczalnika i danej substancji o objętości molowej V_x odniesionej do 0 K [127]; π^* , α , β są bezwymiarowymi parametrami solwatochromowymi rozpuszczalnika, uwzględniającymi odpowiednio wszystkie efekty polaryzacji i polaryzowalności oraz zdolność cząsteczek rozpuszczalnika do donacji i akceptacji wiązania wodorowego [128,129]. Kwadrat parametru rozpuszczalności Hildebranda (δ_H) jest gęstością energii kohe-

zji rozpuszczalników [130]. W tabeli 7 zestawiono wartości tych parametrów charakterystycznych dla rozpuszczalników stosowanych w układach ekstrakcyjnych.

Tabela 6. Objętości molowe (V_x [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$]) i stałe podziału (K_{DR}) N-tlenków trzeciorzędowych amin, pirydyny, chinoliny oraz ich pochodnych w różnych układach dwufazowych: rozcieńczalnik organiczny - woda (25 °C)

N-tlenek	V_x	Układ	$\log K_{DR}$	I^a	Poz. lit.
pirydyna	73,40	benzen-woda	- 2,58	0	[117]
2-metylopirydyna	87,49	benzen-woda	- 1,85	0	[117]
3-metylopirydyna	87,49	benzen-woda	- 2,17	0	[117]
4-metylopirydyna	87,49	benzen-woda	- 2,47	0	[117]
2,6-dimetylopirydyna	101,58	benzen-woda	- 1,01	0	[117]
2-(1'-n-nonylo)pirydyna	200,21	n-heptan-woda	1,45	0	[122]
2-(1'-n-nonylo)pirydyna	200,21	benzen-woda	3,06	0	[122]
2-(1'-n-nonylo)pirydyna	200,21	tetrachlorometan-woda	2,78	0	[122]
2-(1'-n-nonylo)pirydyna	200,21	chloroform-woda	4,41	0	[122]
4-nitropirydyna	90,82	1-oktanol-woda	- 0,57	0,1	[123]
chinolina	110,30	1-oktanol-woda	0,38	0,1	[123]
2-(1'-n-heksylo)chinolina	194,84	n-heptan-woda	1,78	0	[122]
2-(1'-n-heksylo)chinolina	194,84	benzen-woda	3,21	0	[122]
2-(1'-n-heksylo)chinolina	194,84	tetrachlorometan-woda	2,89	0	[122]
2-(1'-n-heksylo)chinolina	194,84	chloroform-woda	4,41	0	[122]
4-hydroksychinolina	116,17	1-oktanol-woda	- 0,47	0,1	[123]
4-chlorochinolina	122,54	1-oktanol-woda	1,08	0,1	[123]
3-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	0,56	0,1	[123]
4-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	1,01	0,1	[123]
5-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	0,49	0,1	[123]
6-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	0,39	0,1	[123]
7-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	0,38	0,1	[123]
8-nitrochinolina	127,72	1-oktanol-woda	0,04	0,1	[123]
2-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,25	0,1	[123]
3-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,24	0,1	[123]
5-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,25	0,1	[123]
6-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,24	0,1	[123]
7-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,42	0,1	[123]
8-metylo-4-nitrochinolina	141,31	1-oktanol-woda	1,48	0,1	[123]
4-nitro-8-fluorochinolina	129,48	1-oktanol-woda	1,00	0,1	[123]
4-nitro-3-chlorochinolina	139,96	1-oktanol-woda	1,33	0,1	[123]
4-nitro-6-fluorochinolina	139,96	1-oktanol-woda	1,44	0,1	[123]
4,5-dinitrochinolina	145,14	1-oktanol-woda	0,95	0,1	[123]
4,6-dinitrochinolina	145,14	1-oktanol-woda	0,90	0,1	[123]
4,8-dinitrochinolina	145,14	1-oktanol-woda	0,76	0,1	[123]
tri-(n-oktylo)aminy	364,87	n-heptan-woda	3,08	0	[122]
tri-(n-oktylo)aminy	364,87	benzen-woda	4,67	0	[122]
tri-(n-oktylo)aminy	364,87	tetrachlorometan-woda	5,40	0	[122]
tri-(n-oktylo)aminy	364,87	chloroform-woda	2,29	0	[122]

^{a)} I oznacza siłę jonową fazy wodnej, [mol dm^{-3}]

Tabela 7. Parametry właściwości wybranych rozcieńczalników [128-130]

Rozcieńczalnik	π^*	α	β	δ_H^2 [MJ/m ³]
n-heksan	-0,04	0,00	0,00	225,00
n-heptan	-0,08	0,00	0,00	231,04
n-oktan	0,01	0,00	0,00	237,16
benzen	0,59	0,00	0,10	353,44
toluen	0,54	0,00	0,11	334,89
izopropylobenzen	0,51	0,00	0,12	327,61
m-ksylen	0,57	0,00	0,12	334,89
dichlorometan	0,82	0,13	0,10	400,00
chloroform	0,58	0,20	0,10	357,21
tetrachlorometan	0,28	0,00	0,05	309,76
chlorobenzen	0,71	0,00	0,07	380,25
1,2-dichlorobenzen	0,80	0,00	0,03	416,16
1,2-dichloroetan	0,81	0,00	0,10	416,16
trichloroetylen	0,53	0,00	0,05	353,44
dibromometan	0,92	0,00	0,00	441,00
1-bromobutan	0,50	0,00	0,13	316,84
4-metylo-2-pentanon	0,65	0,02	0,48	313,29
octan izopentylu	0,49	0,00	0,45	276,00
1-butanol ^{a)}	0,47	0,85	0,81	827,00
1-oktanol ^{a)}	0,40	0,81	0,77	500,00

^{a)} alkohole nasycone wodą

Wionczyk i Apostoluk [131] zastosowali model Kamleta - Tafta do analizy wpływu rozcieńczalników na równowagi w układach ekstrakcyjnych z 8-hydroksychinoliną i jej pochodnymi. Wykazano, że stałe podziału 8-hydroksychinoliny i jej pochodnych metylowych oraz 7-(5',5',7',7',-tetrametylo-1'-oktenylo)-8-hydroksychinoliny (Kelex 100) w różnych układach rozpuszczalnik - woda, można ilościowo opisać jednym równaniem:

$$\log K_{DR} = 1,76\pi^* + 1,45\alpha - 0,690\beta - 2,84 \cdot 10^{-3}\delta_H^2 + 0,0218V_x \quad (63)$$

Model Kamleta -Tafta pozwala również opisać jednym równaniem [132] stałe podziału N-tlenków tri-(n-oktylo)aminy i zasad heterocyklicznych (tabela 6):

$$\log K_{DR} = -(14,27 \pm 1,26) + (5,93 \pm 1,49)\alpha - (11,15 \pm 1,89)\beta + (0,0200 \pm 0,0031)\delta_H^2 + (0,0863 \pm 0,0056)V_x - (1,43 \pm 0,12) \cdot 10^{-4} V_x^2 \quad (64)$$

$$(R^2 = 0,9441, \text{ s.d.} = 0,44, F = 129, N = 39)$$

gdzie: R^2 - współczynnik determinacji; s.d. - odchylenie standardowe; F - funkcja Fishera - Snedecora; N - liczba punktów doświadczalnych.

3. Tezy pracy. Cel i zakres badań

Zaprezentowany w rozdziale 2 przegląd literatury dotyczący ekstrakcyjnego wydzielenia Cr(III) i Cr(VI) z roztworów wodnych, można podsumować przez sformułowanie następujących wniosków, które jednocześnie stanowią **tezy niniejszej pracy**:

Związki chromu(III), zarówno w postaci kompleksów kationowych, jak i anionowych są ekstrahowane z silnie lub słabo kwaśnych roztworów.

Kationowe formy chromu(III) występujące w roztworach wodnych o $\text{pH} = 2 \div 5$ są ekstrahowane za pomocą alifatycznych i aromatycznych kwasów organicznych oraz związków fosforoorganicznych. Zastosowanie alifatycznych kwasów karboksylowych pozwala uzyskać dość duże wartości stosunków podziału, jednak szybkość ekstrakcji wyklucza możliwości ich praktycznego wykorzystania, gdyż stany równowagi ustalają się bardzo wolno i dobra wydajność ekstrakcji osiągana jest po kilkudziesięciu godzinach czasu kontaktu faz. W układach ze związkami fosforoorganicznymi stany równowagi ekstrakcji Cr(III) osiągane są zwykle po kilku lub kilkunastu minutach, jednak wydajność jednostopniowej ekstrakcji nie przekracza $60 \div 70\%$. Należy jednak podkreślić, że jedynie zastosowanie soli amonowych kwasów fosforoorganicznych pozwala wydzielić chrom(III) z dobrą wydajnością ($86 \div 95\%$), ale w tym przypadku poważnym ograniczeniem jest odzysk chromu(III) z fazy organicznej, gdyż do jego reekstrakcji z wydajnością około 80% , konieczne jest zastosowanie bardzo stężonych (8 M) roztworów kwasu solnego.

Anionowe kompleksy chromu(III) utworzone w reakcji z takimi kompleksonami, jak EDTA i DCTA, są ekstrahowane z roztworów o $\text{pH} \cong 4$ za pomocą Aliquat 336. W tym przypadku stany równowagi ekstrakcji Cr(III) ustalają się szybko, ale dopiero trójstopniowa ekstrakcja pozwala ilościowo wydzielić chrom(III) z roztworu. Innym, istotnym czynnikiem ograniczającym możliwości szerszego zastosowania tego procesu jest dość uciążliwy, a przy tym energochłonny sposób przygotowania faz wodnych, ponieważ anionowe kompleksy Cr(III) z kompleksonem powstają podczas ogrzewania roztworu w temperaturze wrzenia.

Zatem, jak dotychczas nie udało się znaleźć takiego ekstrahenta, który zadowalająco spełniałby kryteria efektywności ekstrakcji względem chromu(III) i tym samym mógłby być zastosowany w praktyce do wydzielania chromu(III) z roztworów wodnych i zużytych roztworów technologicznych.

W dostępnych danych literaturowych nie znaleziono również żadnych informacji dotyczących ekstrakcji anionowych kompleksów hydroksoakwachromianowych(III), występują-

cych w roztworach zasadowych. Do ekstrakcji anionowych form kompleksów metali stosowane są ekstrahenty o charakterze zasadowym, takie jak aminy pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe oraz czwartorzędowe sole amoniowe. Jednak procesy ekstrakcyjne przy użyciu amin są zwykle prowadzone w środowisku silnie kwaśnym i jedynie zastosowanie czwartorzędowych soli (związków) amoniowych daje możliwość ekstrakcji anionowych kompleksów metali z roztworów zasadowych. Z tego względu uznano, że sole amoniowe są zdolne do efektywnej ekstrakcji Cr(III) z roztworów zasadowych i dlatego należy podjąć szczegółowe badania w tym obszarze.

Do wydzielania chromu(VI) z roztworów wodnych najczęściej są stosowane ekstrahenty o charakterze zasadowym należące do grupy amin oraz ekstrahenty o charakterze obojętnym, należące do grupy związków fosforoorganicznych. Interesującym ekstrahentem, któremu warto poświęcić uwagę jest N-tlenek 4-(5'-nonylo)pirydyny. Związek ten ma zdolność selektywnej i efektywnej ekstrakcji chromu(VI) z roztworów kwasów mineralnych. Stany równowagi ustalają się bardzo szybko, a ekstrakcja chromu(VI) zachodzi w szerokim zakresie stężeń metalu. Do odzysku chromu(VI) z zastosowaniem N-tlenku zaprojektowano i uruchomiono instalację z kolumną pulsacyjną.

N-tlenek 4-(5'-nonylo)pirydyny jest ekstrahentem mało poznanym, a jego właściwości ekstrakcyjne w stosunku do chromu(VI) są na tyle obiecujące, że warto podjąć szersze badania nad właściwościami ekstrakcyjnymi innych związków z grupy N-tlenków 4-alkilopirydyn.

Celem niniejszej pracy były badania równowag ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych z zastosowaniem czwartorzędowych soli (związków) amoniowych jako ekstrahentów oraz ocena możliwości wykorzystania ich w praktyce do wydzielania chromu(III) ze zużytych roztworów technologicznych. Celem pracy były również badania równowag ekstrakcji chromu(VI) oraz ocena zdolności ekstrakcyjnych względem chromu(VI), nowego zsyntetyzowanego ekstrahenta z grupy N-tlenków 4-alkilopirydyn, tj. N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny

Zakres badań obejmował określenie wpływu parametrów procesowych na ekstrakcję chromu(III) i chromu(VI) oraz ilościowe scharakteryzowanie równowag i zjawisk zachodzących w badanych układach ekstrakcyjnych, analizę elektronowych widm absorpcyjnych początkowych i równowagowych faz, wodnych i organicznych, w układach Cr(III) - NaOH - Aliquat 336 oraz zastosowanie czwartorzędowych soli amoniowych do odzysku chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej.

4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. 1. Metodyka badań

4. 1. 1. Odczynniki

Do przygotowania faz wodnych stosowano wodę destylowaną oraz następujące odczynniki:

- hydrat siarczanu(VI) chromu(III) i potasu ($\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- dichromian(VI) potasu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- wodorotlenek sodu (NaOH), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- kwas siarkowy(VI) (H_2SO_4), cz.d.a., 96%, $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$, POCh S.A. Gliwice,
- wodorosiarczan(VI) sodu (NaHSO_4), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- siarczan(VI) sodu (Na_2SO_4), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- chlorek sodu (NaCl), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- azotan(V) sodu (NaNO_3), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,
- siarczan(VI) potasu (K_2SO_4), cz.d.a., POCh S.A. Gliwice,

Ekstrahenty:

- Aliquat 336 zawierający 90% chlorku trioktylometryloamoniowego (TOMA-Cl), do syntez, Merck-Schuchardt,
- Sterinol - 10% roztwór wodny bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego (BDDMA-Br), zawierający 99,75% BDDMA-Br w suchej masie, Polfa-Pabianice. Zawartość bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego w suchej masie handlowego preparatu Sterinolu oznaczono argentometrycznie metodą Volharda,
- N-tlenek 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny (TDPNO), zsyntetyzowany przez Z. Golubskiego i współpracowników w Politechnice Wrocławskiej [133]. TDPNO jest białym, krystalicznym proszkiem o masie molowej 277,45 g/mol. Temp. topnienia TDPNO oczyszczonego przez krystalizację z heksanu wynosi $61 \div 63 \text{ }^\circ\text{C}$. Wyniki analizy elementarnej N-tlenku są następujące: C - 77,66 %; H - 11,15 %; N - 5,05 % i są zgodne z wartościami obliczonymi teoretycznie (C - 77,92 %; H - 11,26 %; N - 5,05 %). TDPNO jest stosunkowo słabo rozpuszczalny w węglowodorach alifatycznych, natomiast bardzo dobrze w chloroformie, dichlo-

rometanie i węglowodorach aromatycznych. Strukturę zsyntetyzowanego N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny potwierdzono metodą magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Widmo w podczerwieni (IR) wykonane dla TDPNO w KBr posiada trzy charakterystyczne pasma, których położenie jest następujące: $1179,4\text{ cm}^{-1}$; $1211,4\text{ cm}^{-1}$ i $1239,8\text{ cm}^{-1}$. Elektronowe widmo absorpcyjne (UV-VIS) wykonane dla roztworu TDPNO w n-heptanie posiada dwa charakterystyczne pasma położone przy 215 nm (46500 cm^{-1}) i 286 nm (35000 cm^{-1}). Obliczone dla tych pasm molowe współczynniki absorpcji (ϵ) wynoszą odpowiednio: 12400 i $15000\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Widmo UV-VIS TDPNO w n-heptanie jest bardzo podobne do widm UV innych N-tlenków alkilopirydyn, np.: N-tlenku 2-(1'-n-nonylo)pirydyny w n-heptanie [122].

Rozcieńczalniki organiczne:

- benzen, cz.d.a., OBRPR Płock,
- ksylen (mieszanina izomerów), cz.d.a., OBRPR Płock,
- toluen, cz.d.a., Merck,
- n-heptan, cz.d.a., Merck,
- chloroform, cz.d.a., Merck,

Modyfikator:

- n-dekanol (> 99%, do syntez), Merck-Schuchardt,

4. 1. 2. Aparatura

- wstrząsarka z łaźnią wodną typ 357, Zakład Elektroniczny ELPIN s.c.,
- wielofunkcyjny przyrząd komputerowy typ CX-731, firmy ELMETRON, wyposażony w elektrodę zespoloną typu ESAGP-301W,
- spektrofotometr Spekol 10, Carl Zeiss Jena,
- spektrofotometr Specord UV/VIS, Carl Zeiss Jena,
- waga analityczna AT-261, Mettler Toledo,

4. 1. 3. Wykonanie badań

4. 1. 3. 1. *Przygotowanie faz wodnych*

Zasadowe roztwory chromu(III):

Wyjściowe fazy wodne o żądanym stężeniu jonów Cr(III) w roztworze wodorotlenku sodu o określonym stężeniu, przygotowywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego. Roztwór podstawowy chromu(III) sporządzano przez rozpuszczenie odpowiedniej odważki $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ w wodzie destylowanej, tak aby stężenie Cr(III) wynosiło 0,1 M. Do określonej objętości roztworu podstawowego Cr(III) dodawano odpowiednią objętość roztworu NaOH o ustalonym stężeniu i całość rozcieńczano wodą destylowaną w kolbie miarowej. Otrzymany w ten sposób roztwór był klarowny (nie zawierał osadu). Do badań ekstrakcji stosowano zasadowe roztwory chromu(III), świeżo przygotowane i starzone w określonym okresie czasu. W tak przygotowanej fazie wodnej oznaczano, metodami opisanymi w punkcie 4. 2., stężenie Cr(III) oraz stężenie, zarówno całkowite, jak i wolnych jonów wodorotlenowych.

Roztwory chromu(VI) w kwasie siarkowym:

Wyjściowe fazy wodne o żądanym stężeniu jonów Cr(VI) w kwasie siarkowym o określonym stężeniu, przygotowywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego. Roztwór podstawowy chromu(VI) sporządzano przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej odpowiedniej odważki wysuszonego w temperaturze 140°C $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tak aby stężenie Cr(VI) wynosiło 0,10 M. Do określonej objętości roztworu podstawowego Cr(VI) dodawano odpowiednią objętość kwasu siarkowego o ustalonym stężeniu i całość rozcieńczano wodą destylowaną w kolbie miarowej. W tak przygotowanej fazie wodnej oznaczano stężenie Cr(VI) oraz mierzono pH (p. 4. 2.).

4. 1. 3. 2. *Przygotowanie faz organicznych*

Roztwory Aliquat 336:

Odpowiednią odważkę Aliquat 336 rozpuszczano w rozcieńczalniku organicznym, tak aby stężenie chlorku trioktylometyloamoniowego w otrzymanym roztworze odpowiadało żą-

danemu stężeniu, dodawano ustaloną doświadczalnie objętość n-dekanolu i rozcieńczano rozcieńczalnikiem organicznym do określonej objętości w kolbie miarowej.

Roztwory wodorotlenku trioktylometyloamoniowego w n-heptanie:

Roztwory Aliquat 336 w n-heptanie o określonym stężeniu TOMA-Cl z dodatkiem 1 % (v/v) n-dekanolu wytrząsano z około 1 M roztworem NaOH. Następnie przenoszono do rozdzielaczy i pozostawiano do dokładnego rozdzielania i sklarowania się faz. W otrzymanej fazie wodnej, po zakwaszeniu roztworem HNO_3 , sprawdzano jakościowo obecność jonów chlorowych z 0,1 M roztworem AgNO_3 . W przypadku, gdy reakcja z AgNO_3 dawała wynik pozytywny, otrzymaną fazę organiczną kontaktowano ponownie z nową porcją roztworu NaOH. Procedurę tę powtarzano do momentu, aż otrzymana faza wodna nie dawała zmętnienia z roztworem azotanu srebra. Do badań ekstrakcji Cr(III) pobierano określoną objętość tak przygotowanej fazy organicznej, w której stężenie wodorotlenku trioktylometyloamoniowego oznaczano metodą alkacymetryczną, opisaną w p. 4. 2.

Roztwory bromku benzyldodecyldimetyloamoniowego:

Odpowiednią odważkę Sterinolu (taką, aby stężenie BDDMA-Br w otrzymanym roztworze odpowiadało żadanemu stężeniu) suszono do stałej masy w temperaturze 60°C , rozpuszczano w rozcieńczalniku organicznym, dodawano ustaloną doświadczalnie objętość n-dekanolu i rozcieńczano rozcieńczalnikiem organicznym do określonej objętości w kolbie miarowej.

Roztwory N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny:

Odpowiednią odważkę TDPNO rozpuszczano w rozcieńczalniku organicznym, tak aby jego stężenie w otrzymanym roztworze odpowiadało żadanemu stężeniu.

4. 1. 3. 3. *Badania równowag ekstrakcji chromu(III) i chromu(VI)*

W badaniach używano kolb stożkowych o pojemności 250 cm^3 , zamykanych korkiem ze szlifem. Do kolb wprowadzano jednakowe objętości (np.: po $25,0\text{ cm}^3$) obydwu faz (z wyjątkiem badań zależności ekstrakcji od stosunku objętościowego faz). Kolby umieszczano w

termostatowanej wytrząsarce i mieszano ich zawartość w temperaturze $25 \pm 0,5$ °C i w ustalonym doświadczalnie okresie czasu pozwalającym na osiągnięcie stanu równowagi. Zawartość kolb po zakończeniu mieszania, przenoszono do rozdzielaczy i pozostawiano do momentu dokładnego rozdzielenia i sklarowania się faz. Następnie fazy oddzielano i dla każdej z nich wykonywano potrzebne oznaczenia.

W fazach wodnych po ekstrakcji chromu(III) oznaczano stężenie jonów metalu, jonów chlorkowych lub bromkowych oraz stężenie całkowite i wolnych jonów OH^- . Kontrolowano bilans stężeń metalu w obydwu fazach, oznaczając jego zawartość w fazie organicznej po reekstrakcji 0,5 M kwasem siarkowym. W podobny sposób kontrolowano bilans chlorków.

W fazach wodnych po ekstrakcji chromu(VI) oznaczano stężenie jonów metalu i mierzono pH. Stężenie chromu w fazie organicznej obliczano z bilansu masy.

Na podstawie oznaczonych stężeń metalu obliczano jego stosunek podziału (D) między fazę wodną i organiczną oraz wydajność ekstrakcji (%E):

$$D = \frac{c_{M(o)}}{c_{M(a)}} \quad (65)$$

w którym $c_{M(o)}$ i $c_{M(a)}$ są równowagowymi stężeniami ekstrahowanego metalu odpowiednio w fazie organicznej i wodnej

$$\%E = \frac{D}{D+1} \cdot 100 \quad (66)$$

W celu kontroli poprawności uzyskiwanych wyników wszystkie pomiary i oznaczenia wykonywano dla dwóch identycznie przygotowanych faz wodnych i organicznych i obliczano wartości średnie.

4. 1. 3. 4. *Wyznaczanie warunkowych stężeniowych stałych podziału chlorku trioktylometyloamoniowego i warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-}*

Do kolb stożkowych o pojemności 250 cm³, zamykanych korkiem ze szlifem wprowadzano po 25,0 cm³ roztworów Aliquat 336 (o stężeniach zmienianych w zakresie od 0,01 do 0,10 M) w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu. W zależności od rodzaju wyznaczanej stałej, dodawano po 25,0 cm³ wody redestylowanej lub roztworu siarczuanu potasu, lub roztworu NaOH o stężeniu w zakresie 0,1 ÷ 0,5 M bez dodatku lub z dodatkiem 0,02 M siarcza-

nu potasu. Próby umieszczano w termostatowanej wytrząsarce i mieszano w czasie 3 h, w temperaturze $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Następnie zawartość kolb przenoszono do rozdzielaczy i pozostawiano do momentu rozdzielenia i sklarowania się faz. Po oddzieleniu faz w każdej z nich wykonywano potrzebne oznaczenia. W fazach wodnych oznaczano stężenie jonów OH^- i chlorków, a w fazach organicznych oznaczano stężenie jonów wodorotlenowych, metodami opisanymi w p. 4. 2.

4. 1. 3. 5. *Wyznaczanie warunkowych stężeniowych stałych podziału i protonowania N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny*

Do kolb stożkowych o pojemności 250 cm^3 , zamykanych korkiem ze szlifem wprowadzano po $25,0\text{ cm}^3$ 0,1 M roztworu TDPNO w toluenie lub w mieszaninie toluen/n-heptan (3+1). Dodawano po $25,0\text{ cm}^3$ 0,5 M roztworu $(\text{Na}, \text{H})_2\text{SO}_4$. Próby umieszczano w termostatowanej wytrząsarce i mieszano w czasie 2 h w temperaturze $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Zawartość kolb przenoszono do rozdzielaczy pozostawiając do rozdzielenia i sklarowania się faz. Po oddzieleniu fazy organicznej od wodnej wykonywano dla każdej z nich potrzebne oznaczenia. W fazach wodnych oznaczano zawartość TDPNO, stężenie jonów wodorowych i mierzono pH, a w fazach organicznych oznaczano stężenie jonów wodorowych, metodami opisanymi w p. 4. 2.

4. 2. Metody analityczne

Oznaczanie zawartości chromu(III) w początkowych i równowagowych fazach wodnych [134,135]

Obecny w badanej próbce fazy wodnej chrom(III) utleniano do chromu(VI) w temperaturze wrzenia, mieszaniną stężonych kwasów ($\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 = 2\text{ cz. obj.} + 1\text{ cz. obj.} + 1\text{ cz. obj.}$) i roztworem KMnO_4 , którego nadmiar redukowano kilkoma kroplami kwasu solnego. Po ostudzeniu próbki i/lub po jej rozcieńczeniu dodawano określone objętości roztworu H_3PO_4 (1+3) i 1 % roztworu 1,5-difenylokarbazydu w acetonie, a następnie uzupełniano wodą destylowaną do kreski w kolbie miarowej o określonej objętości. Pomiar absorbancji wykonywano na spektrofotometrze przy długości fali 540 nm w kuwecie o grubości warstwy

absorbującej 1 lub 5 cm w zależności od stężenia chromu w badanej próbce. Stężenie jonów metalu w badanej próbce odczytywano z przygotowanych krzywych wzorcowych o następujących zakresach stężeń:

- $0,1 \div 0,6 \mu\text{g Cr/cm}^3$; (kuweta o grubości 1 cm),
- $0,01 \div 0,18 \mu\text{g Cr/cm}^3$; (kuweta o grubości 5 cm).

Oznaczanie zawartości chromu(VI) w początkowych i równowagowych fazach wodnych [134,135]

Zawartość chromu(VI) oznaczano bezpośrednio w określonej objętości fazy wodnej po jej odpowiednim rozcieńczeniu, metodą spektrofotometryczną z 1,5-difenylokarbazydem przy długości fali 540 nm w taki sam sposób jak opisano dla chromu(III).

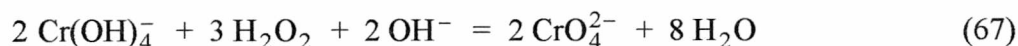
Oznaczanie zawartości chlorków lub bromków w początkowych i równowagowych fazach wodnych i organicznych [136]

Zawartość chlorków lub bromków oznaczano argentometrycznie metodą Volharda. Określoną objętość fazy wodnej lub organicznej zakwaszano roztworem HNO_3 i dodawano określoną objętość mianowanego 0,05 M roztworu AgNO_3 . Nadmiar AgNO_3 miareczkowano mianowanym 0,05 M roztworem NH_4SCN do różowego zabarwienia utrzymującego się w czasie około 1 minuty, w obecności nasyconego roztworu $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ jako wskaźnika. W celu zwiększenia dokładności wyników (szczególnie podczas oznaczania jonów chlorkowych), przed wykonaniem miareczkowania do każdej próby dodawano określoną objętość nitrobenzenu. Nitrobenzen ulegając silnej adsorpcji na powierzchni osadu AgCl izoluje go od roztworu i uniemożliwia reakcję AgCl z jonami SCN^- , a tym samym zanikanie różowego zabarwienia w punkcie końcowym miareczkowania [136].

Oznaczanie stężenia całkowitego i wolnych jonów OH^- w początkowych i równowagowych fazach wodnych zawierających Cr(III)

Określoną objętość badanej fazy wodnej, zawierającą chrom(III), rozcieńczano około 100 cm^3 wody destylowanej, dodawano 1 - 2 cm^3 30% roztworu H_2O_2 i ogrzewano do wrzenia w czasie około 1 godziny w celu utlenienia Cr(III) do Cr(VI) i rozłożenia nadmiaru H_2O_2 . Po ochłodzeniu roztworu, oznaczano stężenie jonów OH^- metodą potencjometryczną z zastosowaniem wielofunkcyjnego przyrządu komputerowego wyposażonego w elektrodę zespo-

ną. Badaną próbkę miareczkowano mianowanym 0,05 M roztworem kwasu solnego. Kalibrację elektrody wykonywano stosując jako wzorce pH: bufor boraksowy (pH = 9,18), fosforanowy (pH = 6,86), ftalanowy (pH = 4,01) i szczawianowy (pH = 1,68). W obliczeniach całkowitego stężenia jonów OH^- uwzględniano tę ich ilość, która wzięła udział w reakcji utleniania Cr(III) do Cr(VI) według poniższego równania:



a także ilość kwasu solnego zużyta w reakcji przejścia jonów chromianowych w dichromianowe, tj.



Uwzględniając powyższe równania reakcji całkowite stężenie jonów wodorotlenowych w początkowych i równowagowych fazach wodnych obliczano według wzoru:

$$c_{\text{OH}^- \text{całk.}} = c_{\text{OH}^- \text{ozn. potencj.}} + 4 \cdot c_{\text{Cr(III) (a)}} \quad (69)$$

w którym:

$$c_{\text{OH}^- \text{ozn. potencj.}} = \frac{V_{0,05 \text{M HCl}} \cdot 0,05}{V_{\text{fazy wodnej}}}; \text{ mol/dm}^3, \quad (70)$$

$4 \cdot c_{\text{Cr(III) (a)}}$ - stężenie Cr(III) równoważne stężeniu jonów OH^- wynikającemu z reakcji (67) i stężeniu jonów H^+ wynikającemu z reakcji (68), mol/dm^3 .

Natomiast stężenie wolnych jonów wodorotlenowych jest równe $c_{\text{OH}^- \text{ozn. potencj.}}$, przy założeniu, że w fazach wodnych są obecne tylko aniony tetrahydroksochromianowe(III).

Oznaczanie stężenia jonów wodorotlenowych w początkowych i równowagowych fazach wodnych nie zawierających chromu(III)

W określonej objętości fazy wodnej nie zawierającej Cr(III), stężenie jonów OH^- oznaczano metodą potencjometryczną w taki sam sposób, jak opisano dla faz wodnych zawierających chrom(III).

Oznaczanie stężenia jonów wodorotlenowych w równowagowych fazach organicznych

Do 50 cm^3 acetonu dodawano kilka kropli 0,1 M NaOH i zobojętniano 0,05 M roztworem HCl wobec błękitu bromotymolowego. Następnie dodawano określoną objętość fazy organicznej i miareczkowano próbkę mianowanym 0,05 M roztworem kwasu solnego do zmiany barwy wskaźnika z niebieskiej na żółtą.

Oznaczanie stężenia jonów wodorowych w równowagowych fazach organicznych nie zawierających Cr(VI)

Do określonej objętości fazy organicznej dodawano 50 cm³ acetonu zobojętnionego roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny. Całość miareczkowano mianowanym wodnym roztworem 0,1 M i/lub 0,05 M NaOH do różowego zabarwienia utrzymującego się w czasie 1 minuty.

Oznaczanie stężenia jonów wodorowych w fazach wodnych nie zawierających Cr(VI)

Określoną objętość fazy wodnej miareczkowano mianowanym roztworem wodorotlenku sodu wobec fenoloftaleiny.

Oznaczanie stężenia TDPNO w równowagowych fazach wodnych nie zawierających chromu(VI) metodą spektrofotometryczną

Wykonanie krzywej wzorcowej: Widmo TDPNO w n-heptanie wykonane na spektrofotometrze UV-VIS typu Specord posiada dwa charakterystyczne pasma przy długościach fali 215 nm i 286 nm (rys. 4). Do wykonania krzywej wzorcowej jako podstawowe przyjęto pasmo przy 286 nm, tj. o wyższym molowym współczynniku absorpcji. Krzywą wzorcową wykonano dla roztworów N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny w n-heptanie w zakresie stężeń: $1,05 \cdot 10^{-5} \div 8,38 \cdot 10^{-5}$ M, przy długości fali 286 nm i grubości warstwy absorbującej $d = 1$ cm, stosując jako odnośnik n-heptan.

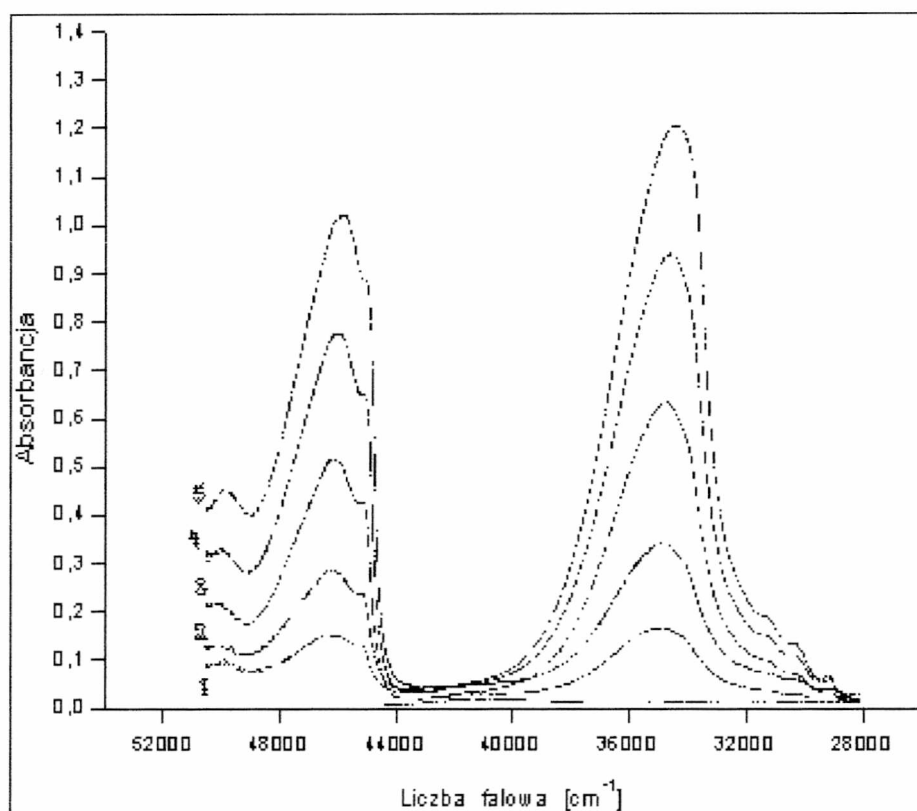
Wykonanie oznaczenia: Z określonej objętości fazy wodnej otrzymanej po kontakcie z fazą organiczną (p. 4. 1. 3. 5.) ekstrahowano TDPNO kilkakrotnie niewielką objętością chloroformu. Chloroform odparowywano a pozostałość rozpuszczano w określonej objętości n-heptanu. Otrzymany roztwór fotometrowano w takich samych warunkach jakie określono dla krzywej wzorcowej. Na podstawie zmierzonej absorbancji przy długości fali 286 nm z krzywej wzorcowej wyznaczano stężenie TDPNO w badanej fazie wodnej.

Pomiary pH

Wykonywano za pomocą wielofunkcyjnego przyrządu komputerowego typu CX-731 wyposażonego w elektrodę zespoloną typu ESAgP-301W. Elektrodę kalibrowano z zastosowaniem wzorców pH (boraksowego, fosforanowego, ftalanowego i szczawianowego).

Wykonanie widm UV-VIS faz wodnych i organicznych

Elektronowe widma UV-VIS początkowych i równowagowych faz wodnych i organicznych, zawierających chrom(III), wykonywano na spektrofotometrze typu Specord.



Rys. 4. Elektronowe widmo absorpcyjne (UV-VIS) roztworów N-tlenku 4-(1'-n-tridecyl)pirydyny w n-heptanie o stężeniach TDPNO: 1 - $1,05 \cdot 10^{-5}$; 2 - $2,10 \cdot 10^{-5}$; 3 - $4,19 \cdot 10^{-5}$; 4 - $6,29 \cdot 10^{-5}$; 5 - $8,38 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³. Grubość warstwy absorbującej $d = 1$ cm

5. WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

5.1. Ekstrakcja związków chromu(III)

5.1.1. Parametry procesu ekstrakcji związków chromu(III) z roztworów zasadowych czwartorzędowymi solami amoniowymi

W badaniach wstępnych wykonano próby ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych z zastosowaniem czwartorzędowych soli amoniowych, wymienionych w tabeli 8. Jako rozcieńczalniki organiczne stosowano benzen i toluen bez dodatku i z dodatkiem 5 % lub 10 % n-dekanolu.

Tabela 8

Nazwa soli amoniowej	Wzór
Chlorek benzylotrietyloamoniowy	$C_6H_5CH_2(C_2H_5)_3NCl$
Chlorek trimetylofenyloamoniowy	$C_6H_5(CH_3)_3NCl$
Chlorek N-dodecylpirydyniowy	$C_5H_5NC_{12}H_{25}Cl$
Chlorek trioktylometyloamoniowy	$CH_3(C_8H_{17})_3NCl$
Bromek heksadecylotrimetyloamoniowy	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$
Chlorek benzylodimetylotetradecyloamoniowy	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C_{14}H_{29}NCl$
Bromek benzylododecylodimetyloamoniowy	$C_6H_5CH_2(CH_3)_2C_{12}H_{25}NBr$

Na podstawie otrzymanych wyników badań wstępnych oraz obserwacji badanych prób (rozpuszczalność ekstrahenta, powstawanie trudnych do rozdzielania emulsji lub osadów po ekstrakcji) do dalszych badań ekstrakcji Cr(III) wybrano chlorek trioktylometyloamoniowy (TOMA-Cl), tj. ekstrahent przemysłowy Aliquat 336 i bromek benzylododecylodimetyloamoniowy (BDDMA-Br) o nazwie handlowej Sterinol. W tabeli 9 zamieszczono, stosowane zamiennie w niniejszej pracy, symbole i synonimy wybranych do badań czwartorzędowych soli amoniowych.

Tabela 9

Nazwa soli amoniowej	Symbole i synonimy stosowane zamiennie w pracy
Chlorek trioktylometyloamoniowy	Aliquat 336 (Alq.), TOMA-Cl, R_4NCl
Bromek benzylododecylodimetyloamoniowy	Sterinol, BDDMA-Br

Ekstrakcję chromu(III) z roztworów zasadowych badano w układzie ekstrakcyjnym: **chrom(III) - NaOH - czwartorzędowa sól amoniowa - rozcieńczalnik organiczny** w zależności od następujących zmiennych procesowych:

- składu fazy wodnej i fazy organicznej,
- czasu kontaktu faz,
- czasu starzenia fazy wodnej,
- stosunku objętości faz, wodnej i organicznej,
- wpływu stężenia siarczanów, chlorków i azotanów,
- pojemności fazy organicznej (loading capacity),
- reekstrakcji chromu(III) z fazy organicznej.

Wpływ składu fazy organicznej na wydajność ekstrakcji (%E) chromu(III). W badaniach tych jako początkowe fazy wodne stosowano świeżo przygotowane oraz starzone roztwory chromu(III) o stężeniu około 6 mmol/dm³ w 0,1 M i 0,5 M NaOH. Jako początkowe fazy organiczne stosowano 0,05 M roztwory wybranych czwartorzędowych soli amoniowych w różnych rozpuszczalnikach z dodatkiem różnych ilości n-dekanolu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 10 i 11.

Tabela 10. Wpływ rozpuszczalnika i ilości n-dekanolu w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji Cr(III) chlorkiem trioktylometyloamoniowym

Zawartość n-dekanolu % (v/v)	% E							
	świeżo przygotowane roztwory Cr(III) o stężeniu 6 mmol/dm ³							
	w 0,5 M NaOH				w 0,1 M NaOH			
	benzen	toluen	ksylen	n-heptan	benzen	toluen	ksylen	n-heptan
0	77,88	85,05	86,86	87,49*)	99,91	99,93	99,71	99,84*)
1	50,37	65,40	61,90	83,79	99,78	99,84	99,73	99,74
2	28,19	37,84	39,94	59,82	99,45	99,81	99,67	99,67
3	7,56	13,26	15,59	23,91	99,81	99,45	99,52	99,58
4	0,68	4,74	0,21	4,41	-	-	99,03	-
5	0,0	0,0	0,21	0,0	98,40	-	-	-

*) - tworzenie się trzeciej fazy po ekstrakcji

W przypadku TOMA-Cl jako ekstrahenta, wyniki w tabeli 10 wskazują, że wydajność ekstrakcji Cr(III) ze świeżo przygotowanych roztworów o wyższym stężeniu NaOH gwałtownie spada wraz ze wzrostem stężenia n-dekanolu w fazie organicznej, niezależnie od zastosowanego

rozpuszczalnika. Efekt ten ma prawdopodobnie związek z właściwościami solwatującymi rozpuszczalników oraz ze wzrostem polarności fazy organicznej spowodowanej dodatkiem n-dekanolu. Dane literaturowe na temat wpływu dodatku n-dodekanolu na ekstrakcję jonów jodkowych solami didodecyldimetyloamoniowymi w toluenie wskazują, że stałe ekstrakcji maleją ze wzrostem stężenia n-dodekanolu w fazie organicznej [90]. W przypadku niższych stężeń NaOH w fazie wodnej, ekstrakcja chromu(III) Aliquat 336 przekracza wartość 99 %, niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika i zawartości n-dekanolu w fazie organicznej. Jednak widoczne jest również, że najwyższe wartości wydajności ekstrakcji otrzymano z zastosowaniem n-heptanu i dlatego do dalszych badań jako najlepszy rozcieńczalnik dla Aliquat 336 wybrano n-heptan z dodatkiem 1 % n-dekanolu.

Tabela 11. Wpływ rozpuszczalnika i ilości n-dekanolu w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji Cr(III) bromkiem benzylododecyldimetyloamoniowym

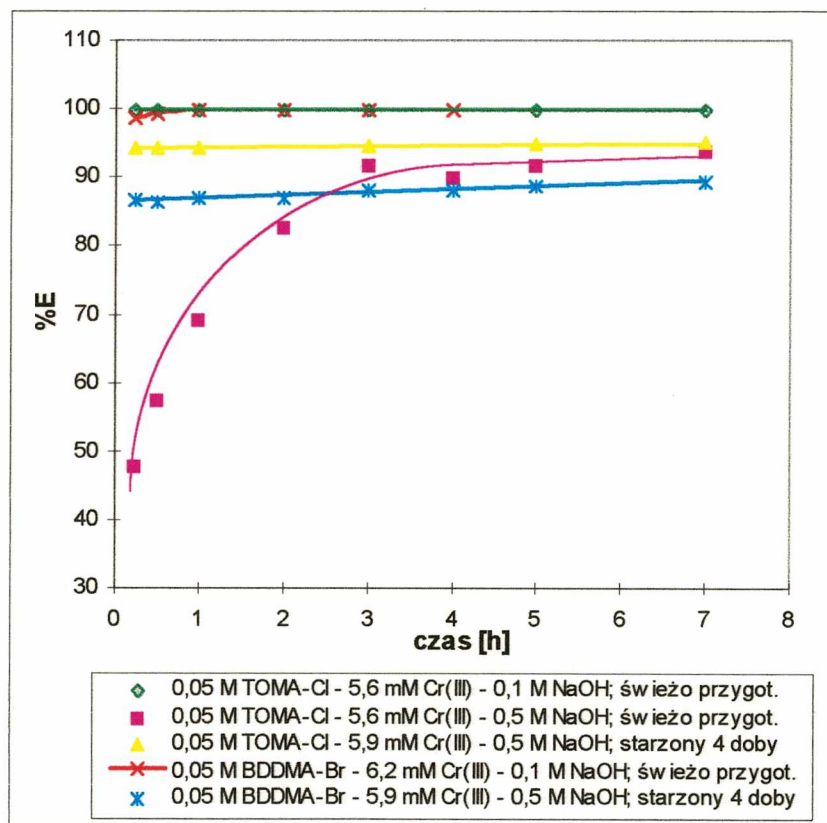
Zawartość n-dekanolu % (v/v)	% E		
	roztwory Cr(III) o stężeniu 5 - 6 mmol/dm ³ w 0,5 M NaOH, starzone 4 doby		
	benzen	toluen	ksylen
0	85,82	- *)	osad w fazie wodnej
1	86,64	84,69	- *)
2	86,92	85,98	77,61
3	87,30	87,01	81,56
4	85,88	87,24	83,89
5	84,67	87,38	84,43
6	85,45	88,09	80,10
7	- *)	86,40	77,68

*) - tworzenie się trzeciej fazy po ekstrakcji

Ze względu na słabą rozpuszczalność Sterinolu w n-heptanie, a znacznie lepszą w rozpuszczalnikach aromatycznych, badania wykonano z zastosowaniem tylko takich rozpuszczalników, tj. benzenu, toluenu i ksylenu (mieszanina izomerów). Wyniki w tabeli 11 wskazują, że benzen może być uznany jako lepszy rozpuszczalnik niż toluen i ksylen, ponieważ w tym przypadku ekstrakcja chromu(III) zachodzi bez tworzenia się trzeciej fazy, nawet wtedy, gdy faza organiczna nie zawiera n-dekanolu. Poza tym, tylko 3 % dekanolu w fazie organicznej jest potrzebne do osiągnięcia maksimum wydajności ekstrakcji, podczas gdy z zastosowaniem toluenu i ksylenu faza organiczna powinna zawierać odpowiednio 6 % i 5 % modyfikatora. Z tego

względnie w dalszych badaniach ekstrakcji Cr(III) stosowano roztwory BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 % n-dekanolu.

Wpływ czasu kontaktu faz na ekstrakcję chromu(III). Do badań zastosowano 0,05 M roztwory TOMA-Cl w n-heptanie i BDDMA-Br w benzenie z ustalonymi wcześniej dodatkami n-dekanolu. Otrzymane wyniki ekstrakcji Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych i starzonych o stężeniu 5 - 6 mmol/dm³ w 0,1 M i 0,5 M NaOH przedstawiono na rys. 5. Jak można zauważyć dla obydwu zastosowanych ekstrahentów, ekstrakcja Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych w 0,1 M NaOH jest niemal ilościowa i jej wartość już po 15 minutach kontaktu faz osiąga 99,7 % dla TOMA-Cl i 98,6 % dla BDDMA-Br. W układzie z TOMA-Cl wydajność ekstrakcji Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych w 0,5 M NaOH wzrasta wraz z przedłużaniem czasu kontaktu faz i dopiero po 3 godzinach przekracza wartość 90 %.

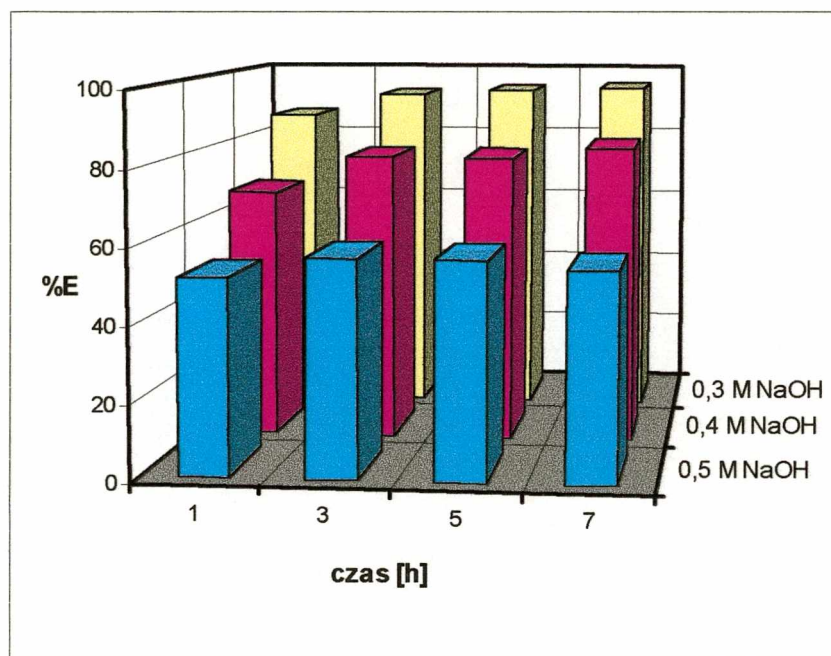


Rys. 5. Wpływ czasu kontaktu faz na wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych, świeżo przygotowanych i starzonych z zastosowaniem TOMA-Cl i BDDMA-Br jako ekstrahentów

Natomiast w przypadku obydwu ekstrahentów, ekstrakcja chromu(III) z roztworów starzonych w 0,5 M NaOH w bardzo niewielkim stopniu zależy od czasu kontaktu faz. Innymi słowami

wy, przedłużanie czasu ekstrakcji powoduje tylko niewielki wzrost jej wydajności, jednak wyniki otrzymane po takim samym czasie są lepsze dla Aliquat 336 niż dla Sterinolu i mieszczą się odpowiednio w zakresach: $94 \div 95 \%$ i $87 \div 90 \%$.

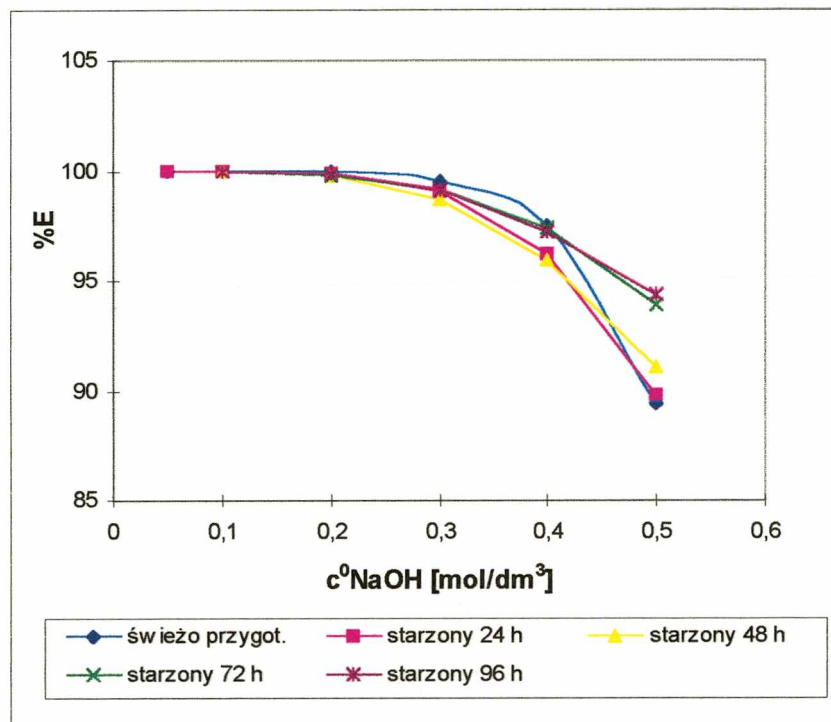
Wykonano również badania wpływu czasu kontaktu faz na ekstrakcję Cr(III) ze świeżo przygotowanych roztworów zawierających wyższe stężenia jonów metalu w 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH roztworami 0,02 M Aliquat 336. W wymienionych układach ekstrakcyjnych, stosunek początkowego stężenia chromu(III) (31 mmol/dm^3) w fazach wodnych do stężenia początkowego TOMA-Cl w fazie organicznej wynosił około 1,5. Otrzymane wyniki zilustrowano na rys. 6. Jak można zauważyć, wydajność ekstrakcji Cr(III) wzrasta wraz ze zmniejszaniem się początkowego stężenia NaOH w fazie wodnej. Najwyższą wartość (powyżej 90%) otrzymano dla roztworu zawierającego 0,3 M NaOH. Jednak we wszystkich badanych układach czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej wydajności ekstrakcji wynosi 3 h.



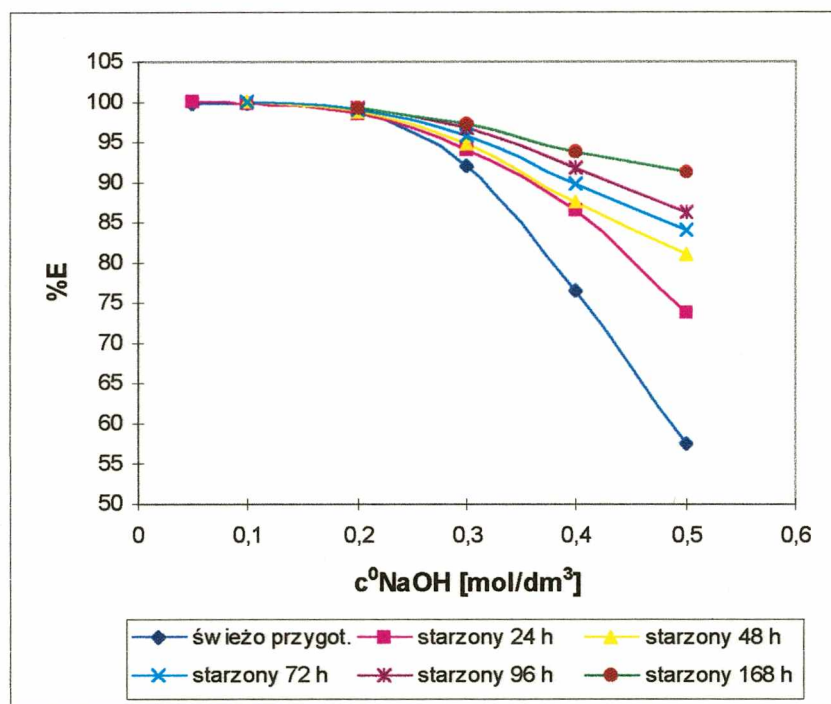
Rys. 6. Wpływ czasu kontaktu faz na wydajności ekstrakcji chromu(III) z roztworów świeżo przygotowanych o stężeniu 0,031 M w 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH z zastosowaniem 0,02 M roztworu Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu

Wpływ czasu starzenia i początkowego stężenia NaOH w fazach wodnych na ekstrakcję chromu(III). Wykonano serię doświadczeń, w których stosowano 0,05 M roztwory TOMA-Cl i BDDMA-Br ekstrahując chrom(III) z roztworów o różnych początkowych stężeniach NaOH, zmienianych w zakresie od 0,05 M do 0,5 M. Początkowe stężenie Cr(III) w fazach wodnych wynosiło około 6 mmol/dm^3 .

a)



b)

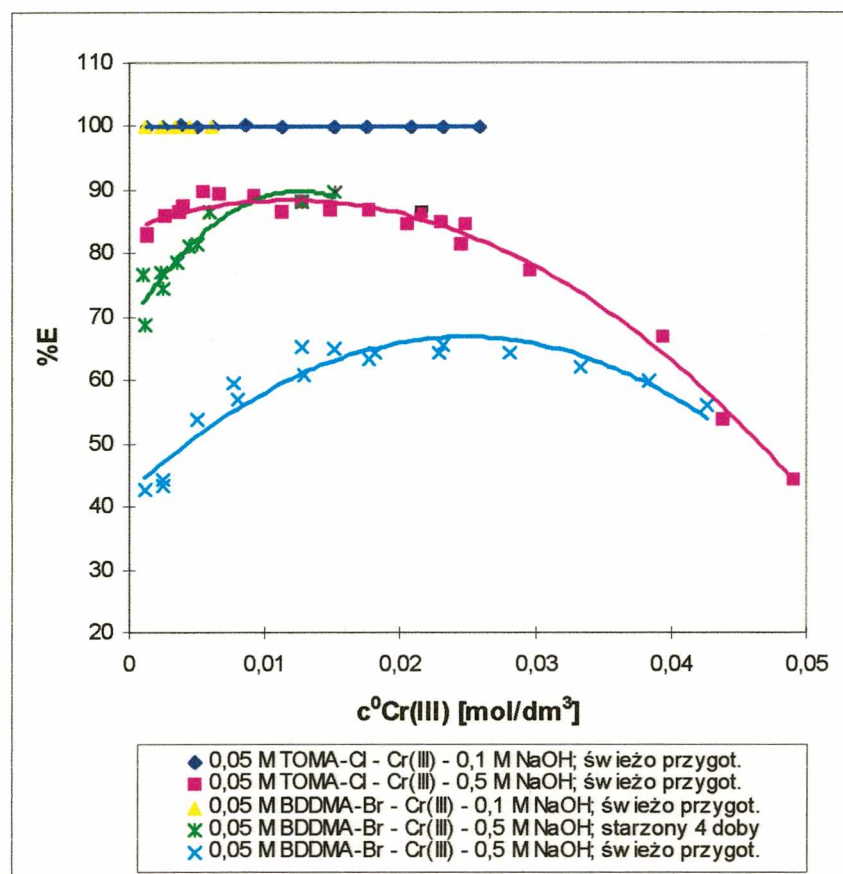


Rys. 7a, b. Wpływ czasu starzenia i początkowego stężenia NaOH w fazach wodnych na wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów o stężeniu 6 mmol/dm³ za pomocą:

- a) 0,05 M roztworu TOMA-Cl w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu,
 b) 0,05 M roztworu BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 % n-dekanolu

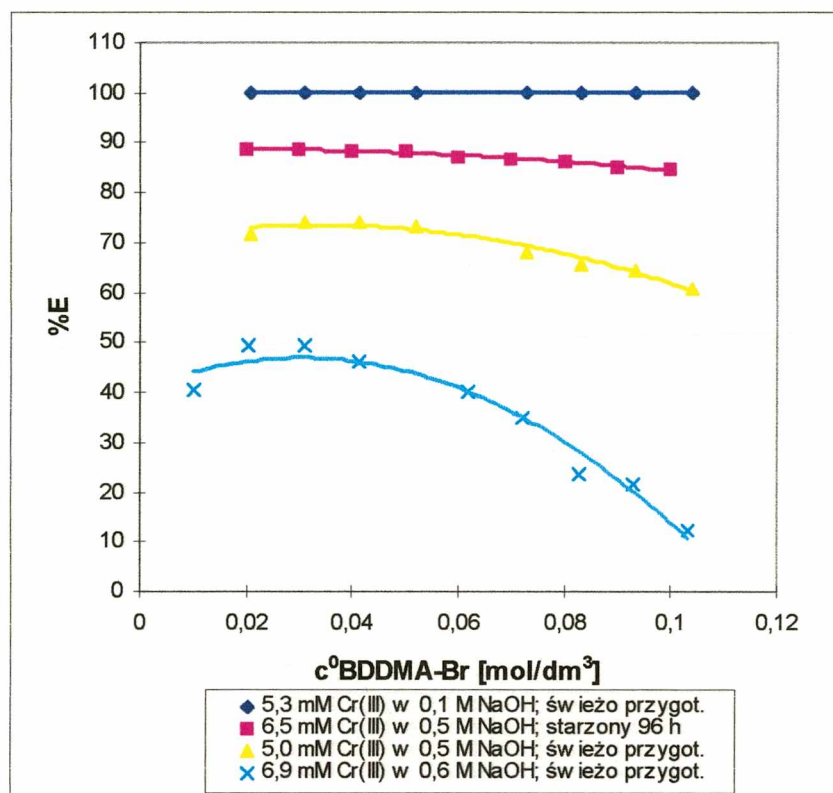
Minimalny czas starzenia początkowych faz wodnych wynosił 24 h, podczas gdy maksymalny zależał od stężenia NaOH w fazie wodnej i był identyczny z czasem, po którym fazy wodne stawały się mętne. We wszystkich przypadkach czas kontaktu faz wynosił 3 h. Wyniki otrzymane dla obydwu ekstrahentów (rys. 7a, b) wskazują, że wydajność ekstrakcji chromu(III), zarówno z roztworów świeżych jak i starzonych, maleje ze wzrostem początkowego stężenia NaOH w fazach wodnych. Stężenie wodorotlenku sodu w zakresie $0,1 \div 0,3$ M można uznać jako optymalne, gdyż w tym zakresie wydajność ekstrakcji chromu(III) z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br przekracza odpowiednio 98 % i 92 %. Można również zauważyć, że niezależnie od początkowego stężenia NaOH, wydajność ekstrakcji Cr(III) wzrasta wraz ze wzrostem czasu starzenia faz wodnych.

Wpływ początkowego stężenia chromu(III) w fazie wodnej. Chrom(III) ekstrahowano z roztworów w 0,1 M i 0,5 M NaOH, zarówno świeżo przygotowanych, jak i starzonych 4 doby, stosując 0,05 M roztwory TOMA-Cl i BDDMA-Br. Wyniki ekstrakcji Cr(III) otrzymane w poszczególnych układach przedstawiono na rys. 8. Wskazują one, że chrom(III) z roztworów świeżo przygotowanych w 0,1 M NaOH jest ekstrahowany prawie całkowicie, niezależnie od jego początkowego stężenia w fazie wodnej i od rodzaju stosowanego ekstrahenta. Natomiast zupełnie inne wyniki otrzymano wtedy, gdy chrom(III) ekstrahowano z roztworów o wyższych stężeniach NaOH, zarówno świeżo przygotowanych jak i starzonych. W przypadku obydwu ekstrahentów wzrost stężenia NaOH w fazach wodnych spowodował znaczne obniżenie wydajności ekstrakcji chromu(III) i jak można zauważyć, ekstrakcja z roztworów w 0,5 M NaOH zależy od początkowego stężenia metalu w fazie wodnej. Z użyciem Aliquat 336, wydajność ekstrakcji Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych w 0,5 M NaOH rośnie i osiąga maksimum (> 88 %) w zakresie około $5 \div 13$ mmol/dm³ Cr(III). W podobnym zakresie początkowego stężenia Cr(III) w fazach wodnych, występuje maksimum ekstrakcji (> 86 %) z zastosowaniem BDDMA-Br, ale dotyczy to tylko ekstrakcji z roztworów starzonych, gdyż wydajność ekstrakcji z roztworów świeżo przygotowanych jest niższa i osiąga maksimum (> 60 %) w zakresie około $13 \div 28$ mmol/dm³ Cr(III). Powyżej tych zakresów stężeń, wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,5 M NaOH spada wraz ze wzrostem początkowego stężenia metalu w fazach wodnych. Obserwowane zmiany wydajności ekstrakcji Cr(III) mają prawdopodobnie związek z agregacją ekstrahentów w fazie organicznej oraz ze wzrostem siły jonowej fazy wodnej.

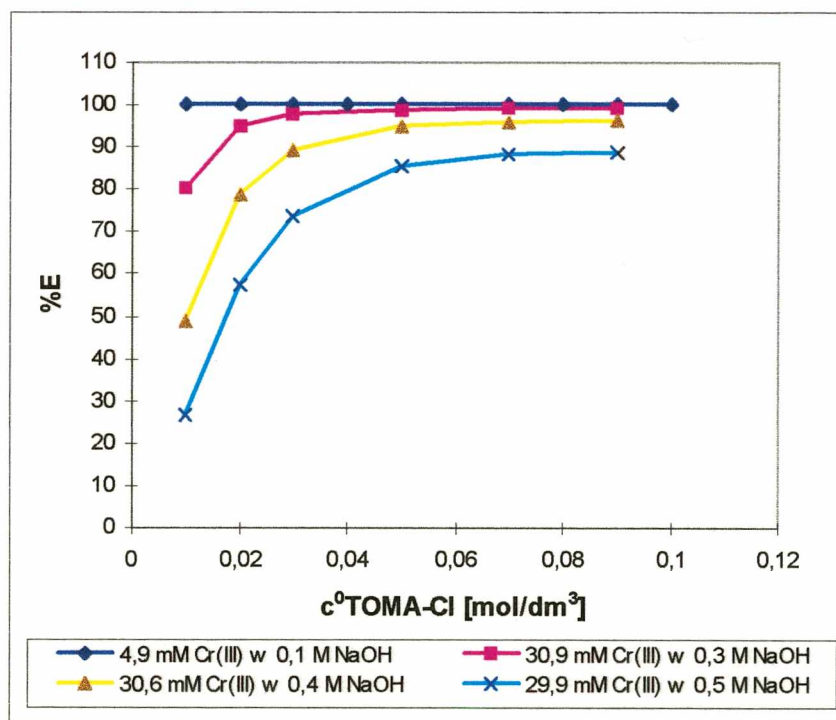


Rys. 8. Wpływ początkowego stężenia Cr(III) w fazach wodnych na wydajność jego ekstrakcji roztworami TOMA-Cl w n-heptanie i BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem odpowiednio 1 % i 3 % n-dekanolu

Wpływ początkowego stężenia ekstrahenta w fazie organicznej. W badaniach tych jako początkowe fazy organiczne stosowano roztwory Aliquat 336 w n-heptanie i BDDMA-Br w benzenie z odpowiednimi dodatkami n-dekanolu. Stężenia każdej soli amoniowej zmieniano w zakresie $0,01 \div 0,1$ M. Wpływ początkowego stężenia ekstrahenta na wydajność ekstrakcji badano w różnych układach, tj. dla roztworów starzonych i świeżo przygotowanych o stężeniach około 3, 5 i 30 mmol/dm^3 Cr(III) w 0,1; 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH. Wyniki obrazujące wpływ stężenia BDDMA-Br na ekstrakcję Cr(III) z faz wodnych o różnym stężeniu NaOH przedstawiono na rys. 9. Z analizy wykresów wynika, że wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,1 M NaOH przekracza wartość 99 % w całym badanym zakresie stężeń ekstrahenta, natomiast wzrost początkowego stężenia wodorotlenku w fazach wodnych powoduje znaczne obniżenie jej wartości. Wydajność ekstrakcji Cr(III) ekstrahowanego BDDMA-Br z roztworów starzonych jest wyższa niż z roztworów świeżo przygotowanych o zbliżonych stężeniach chromu(III) i NaOH.

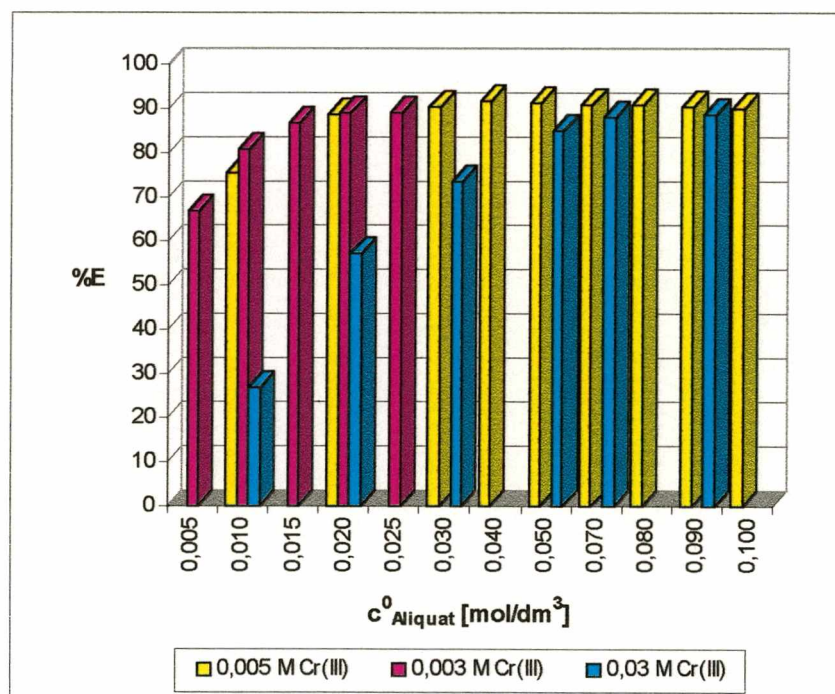


Rys. 9. Wpływ początkowego stężenia BDDMA-Br w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów o różnym stężeniu NaOH



Rys. 10. Wpływ początkowego stężenia TOMA-Cl w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów o różnym stężeniu NaOH

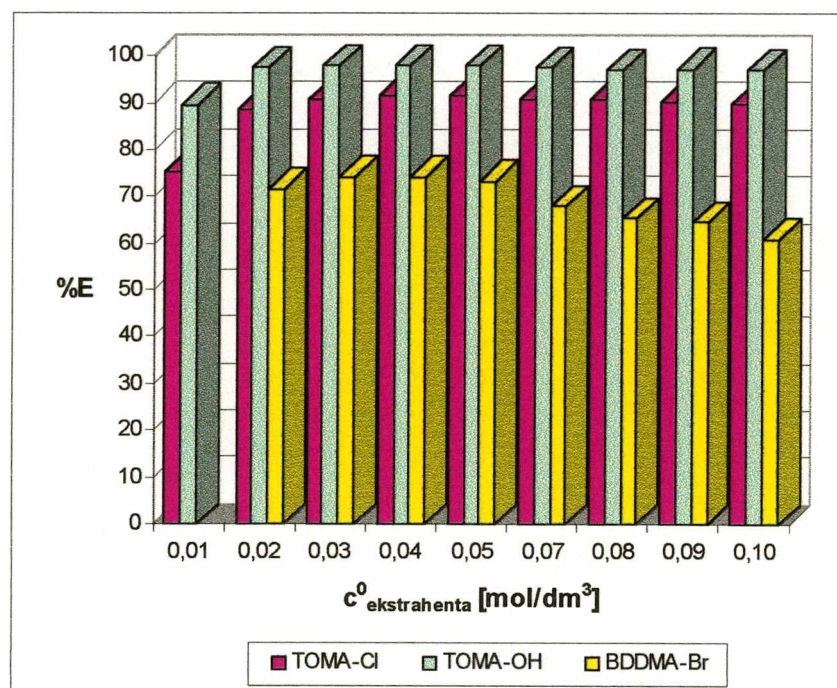
Ponadto, w miarę wzrostu stężenia NaOH w fazach wodnych, na krzywych obrazujących zależność wydajności ekstrakcji od stężenia BDDMA-Br, pojawiają się coraz wyraźniejsze maksima, które dla wyższych stężeń NaOH przesuwają się w kierunku niższych stężeń ekstrahenta. Nieco inny przebieg mają krzywe obrazujące tę zależność z zastosowaniem Aliquat 336, co zilustrowano na rys. 10. Wydajności ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH wzrastają wraz ze wzrostem początkowego stężenia ekstrahenta osiągając przy pewnym jego stężeniu maksymalne wartości. Dalszy wzrost stężenia Aliquat 336 powoduje tylko nieznaczne zmiany wydajności ekstrakcji. Ponadto, widoczne jest, że wraz ze wzrostem stężenia NaOH w fazach wodnych, wydajność ekstrakcji Cr(III) osiąga swą maksymalną wartość przy coraz wyższych początkowych stężeniach ekstrahenta w fazach organicznych. Wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,1 M NaOH, w przypadku Aliquat 336 przekracza również 99 % i nie zależy od początkowego stężenia ekstrahenta w badanym zakresie. Wpływ początkowego stężenia Aliquat 336 na ekstrakcję z roztworów o różnym stężeniu chromu(III) (około 3, 5 i 30 mmol/dm³) w 0,5 M NaOH zilustrowano na rys. 11.



Rys. 11. Wpływ początkowego stężenia Aliquat 336 w fazach organicznych i początkowego stężenia chromu(III) w fazach wodnych na wydajność jego ekstrakcji z roztworów w 0,5 M NaOH

Wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,5 M NaOH rośnie wraz ze wzrostem stężenia ekstrahenta i przy pewnej jego wartości osiąga maksymalną wartość, równą ok. 90 %,

niezależnie od początkowego stężenia Cr(III) w fazach wodnych. Im wyższe jest początkowe stężenie Cr(III) w fazie wodnej, tym przy wyższym stężeniu ekstrahenta w fazie organicznej wydajność ekstrakcji osiąga maksimum. W przypadku faz wodnych o stężeniu $5,2 \text{ mmol/dm}^3$ Cr(III) w $0,5 \text{ M NaOH}$, dalszy wzrost stężenia Aliquat 336 w fazach organicznych powoduje tylko nieznaczne zmiany wydajności ekstrakcji. Na rys. 12 przedstawiono wyniki, które otrzymano ekstrahując Cr(III) z roztworów o stężeniu około 5 mmol/dm^3 w $0,5 \text{ M NaOH}$ za pomocą badanych ekstrahentów, tj. roztworów TOMA-Cl w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu i roztworów BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 % n-dekanolu oraz dodatkowo wyniki wydajności ekstrakcji Cr(III) z zastosowaniem roztworów wodorotlenku trioktylome-tyloamoniowego (TOMA-OH) w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu. Jak można zauważyć, najlepszym ekstrahentem jest TOMA-OH, gdyż wydajność ekstrakcji chromu(III) przekraczającą 97 % osiąga się już dla około $0,02 \text{ M}$ roztworu tego ekstrahenta. W podobnych warunkach, wydajności ekstrakcji z zastosowaniem TOMA-Cl i BDDMA-Br są niższe, a ich maksymalne wartości (odpowiednio $> 90 \%$ i $> 74 \%$) osiągane są dla około $0,03 \text{ M}$ roztworów ekstrahentów.

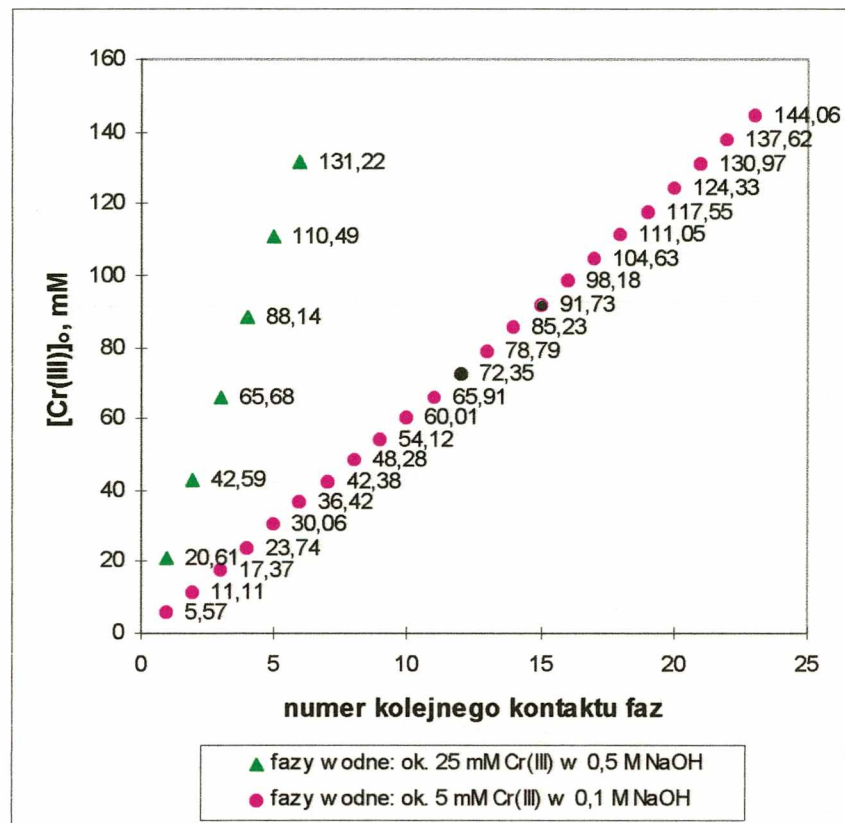


Rys. 12. Zależność wydajności ekstrakcji chromu(III) z roztworów o stężeniu 5 mmol/dm^3 w $0,5 \text{ M NaOH}$ od początkowego stężenia i rodzaju zastosowanego związku amoniowego

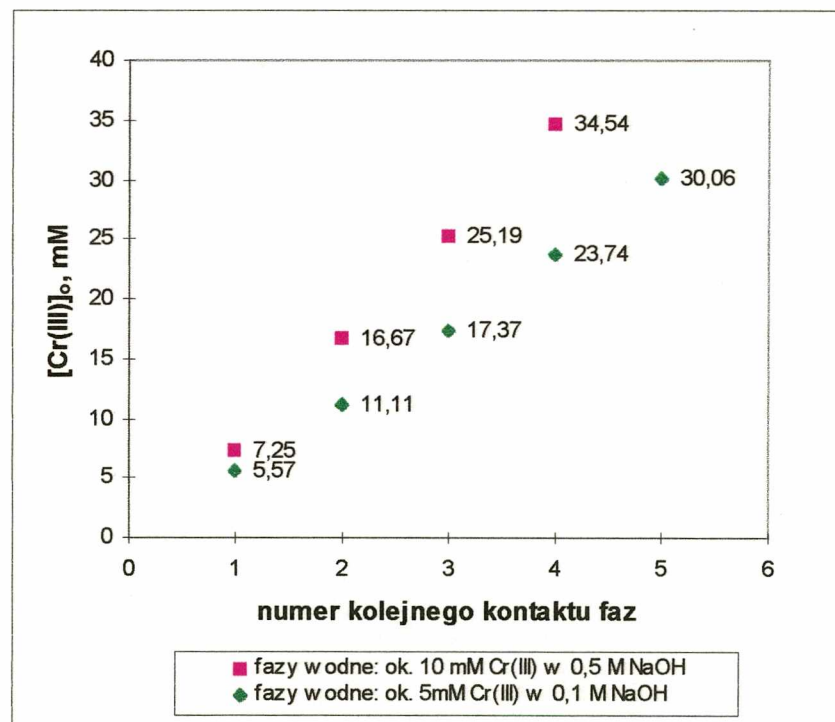
Zatem, efektywność ekstrakcji Cr(III) badanymi związkami amoniowymi wzrasta w następującym szeregu: BDDMA-Br < TOMA-Cl < TOMA-OH. Kolejność związków amoniowych z kationem TOMA w tym szeregu jest zgodna z danymi literaturowymi, ponieważ TOMA-OH ekstrahował oksoaniony metali lepiej niż TOMA-Cl [75,105].

Pojemność faz organicznych (loading capacity). W badaniach tych wyznaczono pojemność następujących faz organicznych: 0,05 M roztworu Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu i 0,05 M roztworu BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 % n-dekanolu. Dla każdego ekstrahenta wykonano po dwie serie doświadczeń. W pierwszej serii ekstrahowano chrom(III) z roztworów o stężeniu około 5 mmol/dm³ w 0,1 M NaOH, natomiast w drugiej z 10 mmol/dm³ lub 25 mmol/dm³ roztworów Cr(III) w 0,5 M NaOH. Początkową fazę organiczną kontaktowano z taką samą objętością odpowiedniej fazy wodnej w czasie 3 h. Następnie fazy rozdzielano. W otrzymanej w każdym etapie fazy wodnej, którą następnie odrzucano, oznaczano zawartość chromu, a fazę organiczną, tzn. ekstrakt zawierający wyekstrahowany wcześniej chrom(III), kontaktowano ponownie z nową porcją fazy wodnej. Procedurę tę powtarzano kilka razy. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 13a, b. Ostatnie punkty na tych rysunkach określają granice pojemności badanych faz organicznych wyznaczone w obydwu seriach badań. Pojemność fazy organicznej zawierającej 0,05 M BDDMA-Br w benzenie wynosi 30 ÷ 34,5 mmol/dm³ chromu(III) i jest ograniczona powstawaniem zielonego osadu w fazie organicznej, wtedy gdy ilość wyekstrahowanego chromu(III) przekracza wymienioną wartość. Natomiast, wyznaczona w podobny sposób, pojemność fazy organicznej zawierającej 0,05 M Aliquat 336 w n-heptanie wynosi 131 ÷ 144 mmol/dm³ chromu(III) i jest ograniczona tworzeniem się żelu w fazie organicznej, wtedy gdy ilość obecnego w niej Cr(III) jest wyższa od wymienionej wartości. Jeżeli zaniedbać straty ekstrahentów (zarówno mechaniczne, jak i z tytułu podziału między fazę wodną i organiczną) to obliczone wartości stosunków stężenia analitycznego chromu(III) w nasyconej fazie organicznej {[Cr(III)]_o} do początkowego stężenia ekstrahenta ($c_{\text{ekstrahenta}}^0$) wynoszą dla BDDMA-Br 0,57 ÷ 0,66 i dla TOMA-Cl 2,63 ÷ 2,87. Na podstawie tych wartości można przypuszczać, że w nasyconej Cr(III) fazie organicznej, zawierającej BDDMA-Br, przeważają pary jonowe utworzone z kationu amoniowego i jednordzeniowych anionów hydroksochromianowych(III), natomiast w nasyconej fazie organicznej z TOMA-Cl powstają prawdopodobnie pary jonowe składające się z kationu TOMA i wielordzeniowych anionów hydroksochromianowych(III) z niskim ładunkiem ujemnym.

a)



b)



Rys. 13a, b. Pojemność faz organicznych zawierających: a) 0,05 M Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu, b) 0,05 M BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 % n-dekanolu

Porównując zaprezentowane dotychczas w niniejszej pracy wyniki, można stwierdzić, że Aliquat 336 jest bardziej efektywnym ekstrahentem chromu(III) z roztworów zasadowych niż BDDMA-Br. Porównywalne wartości wydajności ekstrakcji z zastosowaniem obydwu czwartorzędowych soli amoniowych otrzymano tylko wtedy, gdy chrom(III) ekstrahowano z roztworów w 0,1 M NaOH, świeżo przygotowanych. Natomiast w przypadku ekstrakcji z roztworów o wyższych stężeniach NaOH, zarówno świeżo przygotowanych jak i starzonych, lepszym ekstrahentem od BDDMA-Br okazał się TOMA-Cl, który ekstrahuje Cr(III) z lepszą wydajnością i ma znacznie większą pojemność ekstrakcyjną. Z tego względu dalsze badania (np.: wpływ stosunku objętości faz, stężenia chlorków, siarczanów i azotanów) wykonano tylko dla Aliquat 336.

Wpływ stosunku objętości faz. Wykonano badania, w których chrom(III) z roztworów o stężeniu 5,9 mmol/dm³ w 0,1 M NaOH ekstrahowano 0,05 M roztworem Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu. Stosunki objętości fazy organicznej (V_o) do objętości fazy wodnej (V_a) zmieniano w zakresie od 0,1 do 1,0. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 12. Z wyników w tej tabeli wynika, że niezależnie od stosunku objętości faz, wydajność ekstrakcji Cr(III) z badanych roztworów jest większa od 99 %.

Tabela 12. Wpływ stosunku objętości faz na wydajność ekstrakcji Cr(III) z roztworów w 0,1 M NaOH z zastosowaniem Aliquat 336 jako ekstrahenta

Stosunek objętości faz (V_o/V_a)	%E
1/1	99,97
1/2	99,95
1/4	99,96
1/6	99,95
1/8	99,94
1/10	99,91

Wpływ stężenia chlorków, siarczanów(VI) i azotanów(V) w fazach wodnych. Do ekstrakcji chromu(III) stosowano 0,05 M roztwory TOMA-Cl w n-heptanie z dodatkiem 1 % n-dekanolu. Wykonano 4 serie doświadczeń, w których chrom(III) ekstrahowano z roztworów o stężeniach w zakresie 5 ÷ 6,5 mmol/dm³ w 0,5 M NaOH, bez dodatku i z dodatkiem chloru, siarczanu i azotanu sodu. Stężenia anionów pochodzących od dodanych soli zmieniano w

zakresie 0,0 ÷ 0,2 M. Wpływ stężenia chlorków i azotanów wykonano tylko dla faz wodnych świeżo przygotowanych, natomiast wpływ siarczanów dla roztworów świeżych i starzonych 16 h. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 13.

Tabela 13. Wpływ początkowego stężenia dodanych do faz wodnych chlorków, siarczanów(VI) i azotanów(V) na wydajność ekstrakcji Cr(III) z Aliquat 336

Stężenie dodanego anionu [mol/dm ³]	%E			
	roztwory starzone 16 h z dodatkiem	roztwory świeżo przygotowane z dodatkiem		
		Na ₂ SO ₄	NaCl	NaNO ₃
0,00	95,75	90,47	90,31	90,47
0,01	90,76	81,30	82,18	77,86
0,02	84,85	71,01	73,18	35,94
0,03	75,59	61,60	58,64	0,0
0,04	-	-	42,00	-
0,05	56,09	36,53	28,18	0,0
0,06	28,96	22,45	14,00	-
0,07	-	-	-	-
0,08	-	-	5,82	-
0,09	9,19	10,74	-	-
0,10	3,29	4,39	3,63	-
0,20	-	0,0	-	-

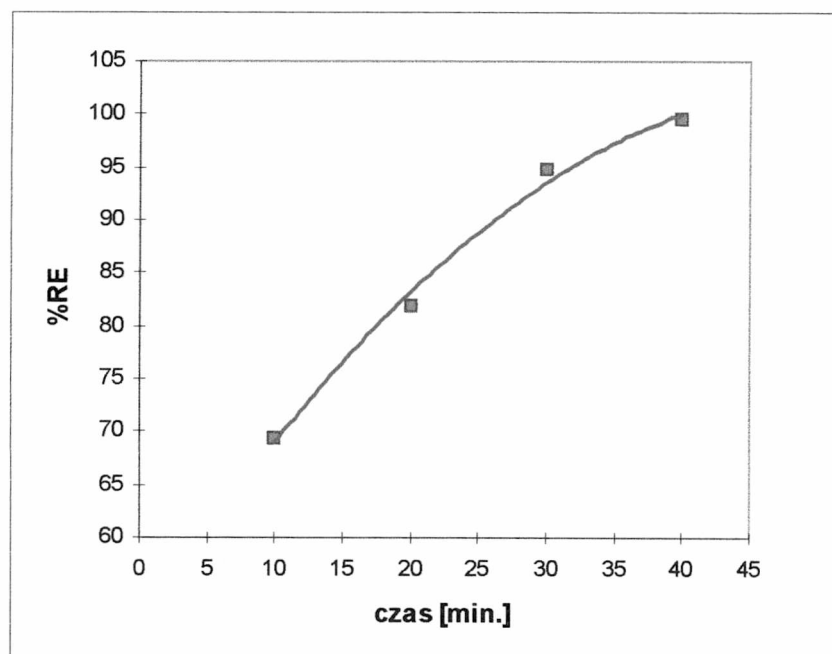
Wyniki w tabeli 13 wskazują, że wzrost początkowego stężenia każdego z dodanych anionów w fazach wodnych, powoduje bardzo znaczne obniżenie wydajności ekstrakcji chromu(III), zarówno z roztworów świeżo przygotowanych jak i starzonych. Dodane chlorki i siarczany do stężenia około 0,03 M mają podobny wpływ na ekstrakcję Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych, natomiast takie samo stężenie azotanów powoduje całkowite zahamowanie ekstrakcji Cr(III). Ogólnie można zauważyć, że niekorzystny wpływ dodanych do faz wodnych anionów na wydajność ekstrakcji chromu(III), wzrasta w następującym szeregu: siarczany < chlorki < azotany. Kolejność anionów w tym szeregu jest zgodna z szeregiem powinowactwa ekstrakcji anionów nieorganicznych do kationu TOMA, wyznaczonym w pracy [94]. Należy podkreślić, że w każdym przypadku, dodatek soli sodowych powoduje znaczące zmiany siły jonowej faz wodnych. Można również przypuszczać, że w wyniku ekstrakcji siarczanów lub azotanów, zwłaszcza przy ich dużym nadmiarze w stosunku do Cr(III) w początkowych fazach wodnych, kompleksy hydrokschromianowe(III) będą ekstrahowane przez Aliquat 336 z

mniejszą wydajnością i selektywnością względem dodanych anionów. Wpływ dodanego do fazy wodnej NaCl ma również uzasadnienie w prawie działania mas i regule przekory.

Reekstrakcja chromu(III). Chrom(III) reekstrahowano z faz organicznych otrzymanych po ekstrakcji w układzie: chrom(III) - 0,1 M NaOH - 0,05 M Aliquat 336 - n-heptan - 1 % n-dekanol, zawierających około 6 mmol/dm^3 Cr(III). Do reekstrakcji stosowano roztwory kwasu siarkowego o stężeniach zmienianych w zakresie $0,5 \div 2,0$ M. Reekstrakcję Cr(III) prowadzono przy jednostkowym stosunku objętości faz, zmieniając czas ich kontaktu w zakresie od 10 do 40 minut. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 14 i na rys. 14.

Tabela 14. Wpływ stężenia kwasu siarkowego na wydajność reekstrakcji (%RE) chromu(III) z faz organicznych zawierających Aliquat 336

Stężenie kwasu siarkowego [mol/dm ³]	%RE
0,5	99,54
1,0	100,2
1,5	99,76
2,0	100,0



Rys. 14. Wpływ czasu kontaktu faz na wydajność reekstrakcji chromu(III) 0,5 M kwasem siarkowym

Na podstawie otrzymanych wyników (tab. 14, rys. 14) można stwierdzić, że chrom(III) jest praktycznie ilościowo odzyskiwany z fazy organicznej, niezależnie od stężenia kwasu siarkowego. Po 40 minutach wydajność reekstrakcji chromu(III) 0,5 M kwasem siarkowym przekracza 99 %.

Otrzymane po reekstrakcji zregenerowane fazy organiczne zastosowano ponownie do ekstrakcji chromu(III) ze świeżo przygotowanych roztworów w 0,1 M NaOH. Na podstawie wyników z tabeli 15 widoczne jest, że z zastosowaniem tak zregenerowanych faz organicznych wydajność ekstrakcji chromu(III) w badanych warunkach przekracza 99 %. Należy podkreślić, że w tych warunkach ekstrahentem Cr(III) jest również siarczan trioktylometyloamoniowy, którego właściwości ekstrakcyjne zostaną przedstawione w p. 5. 1. 2. 4.

Tabela 15. Wydajność ekstrakcji chromu(III) z roztworów świeżo przygotowanych stężeniu 5 mmol/dm³ w 0,1 M NaOH z zastosowaniem zregenerowanych faz organicznych

Fazy organiczne zregenerowane kwasem siarkowym o stężeniu [mol/dm³]	%E
0.5	99.96
1.0	99.95
1.5	99.96
2.0	99.97

5. 1. 2. Analiza równowag i zjawisk w badanych układach ekstrakcyjnych chrom(III) - NaOH - TOMA-Cl - n-heptan - n-dekanol

5. 1. 2. 1. Wyznaczanie stechiometrii kompleksów Cr(III) w fazie organicznej oraz ich warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji

W celu określenia stechiometrii ekstrahujących się kompleksów chromu(III) oraz wyznaczenia ich warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji wykonano badania ekstrakcji chromu(III) chlorkiem TOMA z roztworów zasadowych w układach ekstrakcyjnych opisanych w tabeli 16.

Tabela 16. Charakterystyka badanych układów ekstrakcyjnych

Symbol układu ekstrakcyjnego	Ilość punktów dośw. w układzie	Fazy wodne		Fazy organiczne
		$c_{Cr(III)}^0$ [mmol/dm ³]	c_{NaOH}^0 [mmol/dm ³]	roztwory Aliquat 336 w n-heptanie z dod. 1 % (v/v) dekanolu o stężeniach zmieniających się w zakresach [mmol/dm ³]
I	5	2,985	497,77	5 ÷ 25
II	9	5,224	495,90	10 ÷ 100
III	9	4,954	99,82	10 ÷ 100
IV	6	30,953	304,02	10 ÷ 90
V	6	30,593	402,06	10 ÷ 90
VI	6	29,938	499,59	10 ÷ 90

We wszystkich seriach badań oznaczano stężenia Cr(III) i jonów OH⁻, zarówno w początkowych, jak i w równowagowych fazach wodnych oraz stężenie jonów Cl⁻ w równowagowych fazach wodnych. Dane doświadczalne dla badanych układów ekstrakcyjnych zamieszczono w tabeli 17.

Niektórzy autorzy [57,82] wyznaczają stechiometrię ekstrahujących się kompleksów metali z zależności wyprowadzonej z równania na stałą ekstrakcji i stosunek podziału, tj.:

$$\log D = \text{const.} + m [R_4NX]_o \quad (71)$$

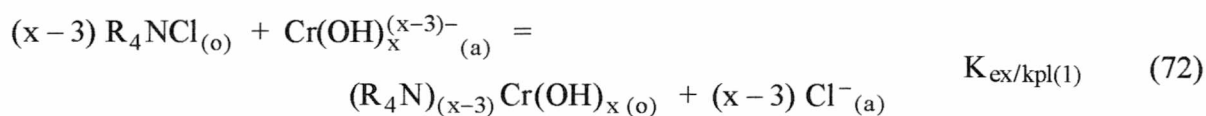
gdzie: D jest stosunkiem równowagowych stężeń metalu odpowiednio w fazach organicznej i wodnej, natomiast $[R_4NX]_o$ oznacza równowagowe stężenie soli amoniowej w fazie organicznej.

Tabela 17. Dane doświadczalne dla ekstrakcji Cr(III) w badanych układach ekstrakcyjnych

Symbol układu ekstrakcyjnego	Nr punktu dośw. w układzie	$c^0_{Alq.}$	$c^0_{Cr(III)}$	c^0_{NaOH} kalk.	$[Cr]_a$	$[Cl]_a$	$[OH]_a$ wolne	D
		mmol/dm ³						
I	1.	5,184	2,985	497,77	0,986	4,229	485,00	2,03
	2.	10,132	"	"	0,574	7,214	485,00	4,20
	3.	15,066	"	"	0,398	9,453	477,50	6,50
	4.	20,060	"	"	0,324	11,691	482,50	8,21
	5.	24,988	"	"	0,326	13,582	480,00	8,16
II	1.	10,132	5,224	495,90	1,281	7,711	476,25	3,08
	2.	20,060	"	"	0,595	12,686	476,25	7,78
	3.	30,131	"	"	0,490	15,920	480,00	9,66
	4.	40,086	"	"	0,435	19,154	471,25	11,01
	5.	49,976	"	"	0,446	21,641	472,50	10,72
	6.	70,126	"	"	0,479	26,865	472,50	9,90
	7.	80,220	"	"	0,479	30,845	467,50	9,90
	8.	90,083	"	"	0,501	32,338	467,50	9,42
	9.	100,10	"	"	0,529	34,328	457,50	8,88
III	1.	10,132	4,9539	99,82	0,0063	7,462	81,50	788
	2.	20,127	"	"	0,0030	11,421	80,50	1650
	3.	30,007	"	"	0,0024	14,467	79,50	2063
	4.	39,974	"	"	0,0018	17,005	79,00	2751
	5.	50,019	"	"	0,0015	19,035	78,00	3302
	6.	70,051	"	"	0,0024	24,001	77,00	2063
	7.	80,073	"	"	0,0021	24,366	76,50	2358
	8.	90,148	"	"	0,0023	25,584	76,00	2153
	9.	100,08	"	"	0,0031	26,599	74,00	1597
IV	1.	10,001	30,321	298,78	5,997	8,884	190,00	4,06
	2.	20,018	31,405	309,37	1,664	15,306	197,50	17,87
	3.	30,012	30,321	302,53	0,731	20,685	196,25	40,48
	4.	50,005	31,202	304,81	0,361	29,272	196,25	85,43
	5.	70,003	31,269	302,58	0,284	36,802	192,50	109,1
	6.	90,065	31,202	306,06	0,256	42,640	192,50	120,9
V	1.	10,001	30,457	398,08	15,635	8,503	287,50	0,95
	2.	20,018	31,405	406,25	6,742	15,051	295,00	3,66
	3.	30,012	30,051	400,20	3,264	20,558	292,50	8,21
	4.	50,005	30,322	400,04	1,525	29,442	293,75	18,88
	5.	70,003	30,660	405,14	1,224	36,802	293,13	24,05
	6.	90,065	30,661	402,64	1,110	42,386	292,50	26,62
VI	1.	10,001	29,915	494,66	21,925	8,249	380,00	0,36
	2.	20,018	31,134	507,66	13,332	14,541	391,25	1,34
	3.	30,012	28,900	496,48	7,663	19,924	391,25	2,77
	4.	50,005	29,374	497,50	4,360	29,189	392,50	5,74
	5.	70,003	29,916	499,66	3,520	36,294	393,13	7,50
	6.	90,065	30,389	501,56	3,391	41,878	388,75	7,96

Z zależności (71) wynika, że przy stałym składzie fazy wodnej można wyznaczyć liczbę cząsteczek soli amoniowej (m) wchodzącej w skład utworzonego kompleksu. Graficzne przedstawienie tej zależności daje w idealnych układach ekstrakcyjnych linię prostą o nachyleniu równym liczbie cząsteczek ekstrahenta wchodzących w skład ekstrahowanego związku [57,82].

W niniejszej pracy badania ekstrakcji związków chromu(III) czwartorzędowymi solami amoniowymi wykonywano z roztworów zasadowych o $\text{pH} \geq 12,5$. Zgodnie z danymi literaturowymi [40,41] w roztworach o takim pH dominującą formą chromu(III) są aniony $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. W związku z tym, że chrom(III) tworzy prawie wyłącznie kompleksy sześciokoordynacyjne o strukturze oktaedrycznej [28,29,36], to należy założyć, że jego dominującą formą w badanych fazach wodnych będą anionowe kompleksy tetrahydroksodiakwachromianu(III), tj. $[\text{Cr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. **W dalszej części pracy dla uproszczenia zapisu, zarówno we wzorach jak i nazwach tych kompleksów będą pomijane koordynacyjnie związane cząsteczki wody.** Oprócz anionów tetrahydroksochromianowych(III), należy również uwzględnić wymieniane przez niektórych autorów [31,40,42] aniony Cr(III), w których występuje większa liczba koordynacyjnie związanych jonów hydroksylowych, o ogólnym wzorze $\text{Cr}(\text{OH})_x^{(x-3)-}$. Zakładając, że do fazy organicznej są ekstrahowane aniony hydroksochromianowe(III), a utworzone w fazie organicznej pary jonowe zawierają kationy amoniowe i jednordzeniowe aniony hydroksochromianowe(III), wówczas ogólne równanie reakcji opisujące ekstrakcję Cr(III) z roztworów zasadowych chlorkiem trioktylometyloamoniowym (R_4NCl) będzie miało następującą postać:



Stała ekstrakcji jednordzeniowych kompleksów chromu(III) będzie wyrażona wzorem:

$$K_{\text{ex/kpl}(1)} = \frac{[(\text{R}_4\text{N})_{(x-3)}\text{Cr}(\text{OH})_x]_o \cdot [\text{Cl}^-]_a^{(x-3)}}{[\text{R}_4\text{NCl}]_o^{(x-3)} \cdot [\text{Cr}(\text{OH})_x^{(x-3)-}]_a} \quad (73)$$

w którym:

- nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia równowagowe substancji i jonów w mol/dm^3 ,
- indeksy „a” i „o” oznaczają odpowiednio fazę wodną i fazę organiczną.

Jeżeli objętości obydwu faz są jednakowe, wtedy stosunek podziału (D) chromu(III) jest równy:

$$D = \frac{[(R_4N)_{(x-3)}Cr(OH)_x]_o}{[Cr(OH)_x^{(x-3)-}]_a} = \frac{[Cr]_o}{[Cr]_a} \quad (74)$$

gdzie: $[Cr]_o$ i $[Cr]_a$ są równowagowymi analitycznymi stężeniami Cr(III) odpowiednio w fazach organicznej i wodnej, mol/dm³.

Stężenie wolnej soli amoniowej $[R_4NCl]_o$ w fazie organicznej, w stanie równowagi obliczano z bilansu według:

$$[R_4NCl]_o = c_{Alq.}^0 - [Cl^-]_a \quad (75)$$

gdzie:

$c_{Alq.}^0$ - stężenie początkowe Aliquat 336, mol/dm³,

$[Cl^-]_a$ - równowagowe stężenie chlorków w fazie wodnej, mol/dm³.

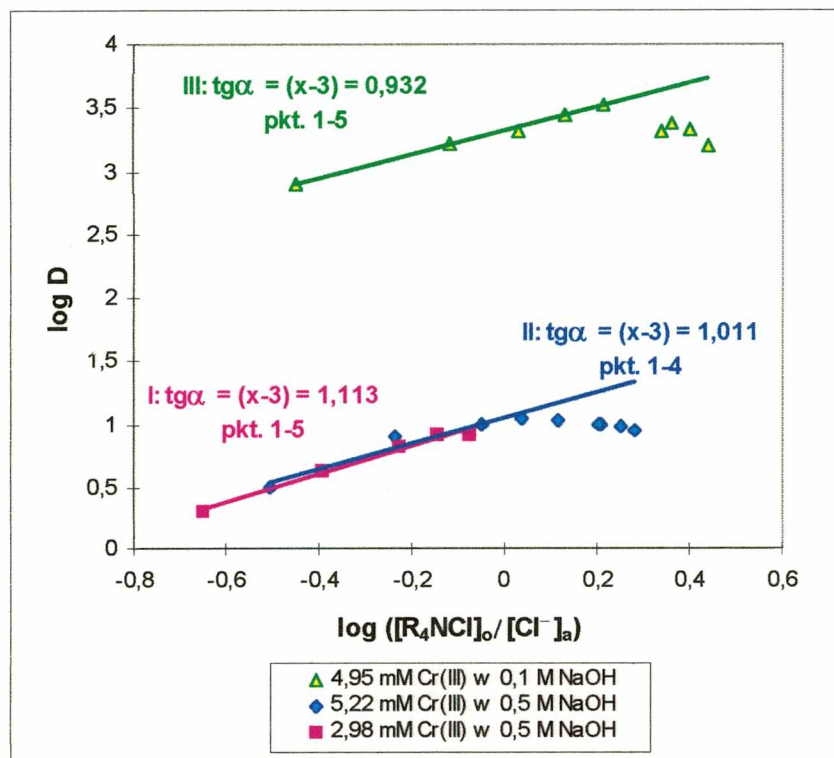
Podstawiając wzory (74) i (75) do wyrażenia (73) na stałą ekstrakcji jednordzeniowych kompleksów Cr(III), po przekształceniu i zlogarytmowaniu uzyskano następującą zależność:

$$\log D = \log K_{ex/kpl(1)} + (x-3) \log \frac{[R_4NCl]_o}{[Cl^-]_a} \quad (76)$$

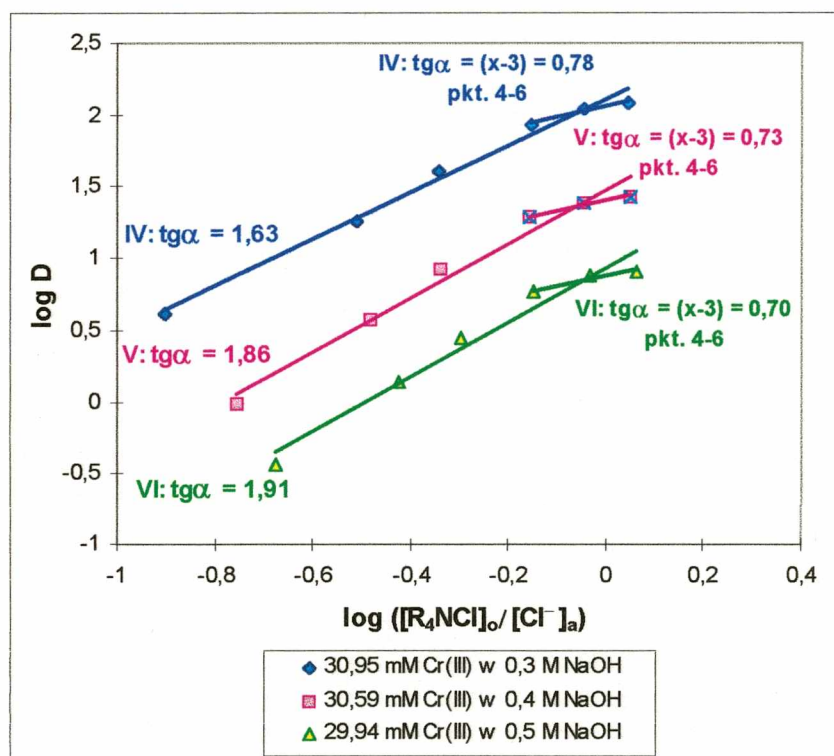
Wyniki badań otrzymane dla poszczególnych punktów doświadczalnych w układach ekstrakcyjnych I ÷ VI (tabele 16, 17) wykorzystano do wyznaczenia, metodą graficzną z zależności (76), liczby cząsteczek soli amoniowej (x-3) jaka bierze udział w tworzeniu par jonowych w fazie organicznej oraz rodzaju ekstrahowanych anionów Cr(III), a tym samym współczynników stechiometrycznych w równaniu reakcji (72). Otrzymane dla układów I ÷ VI wykresy zależności (76) przedstawiono na rys. 15a, b.

Z rys. 15a widoczne jest, że na wykresach zależności (76), punkty doświadczalne w układach I ÷ III, dla których początkowe stężenia TOMA-Cl w fazie organicznej są > 0,04 ÷ 0,05 M, odchylają się od linii prostej. Przyczyną tych odchyleń może być agregacja cząsteczek wolnej soli amoniowej w zakresie jej początkowych stężeń ≥ 0,04 M. W przypadku układów I oraz IV ÷ VI (rys. 15a, b), niewielkie odchylenia od linii prostej występują tylko dla punktów doświadczalnych o najwyższych początkowych stężeniach TOMA-Cl w badanych układach.

a)



b)

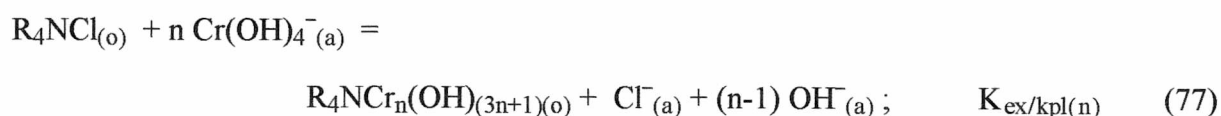


Rys. 15a, b. Wykresy zależności $\log D = f \{ \log ([R_4NCl]_o/[Cl^-]_a) \}$ na podstawie danych doświadczalnych w badanych układach ekstrakcyjnych:

a) I ÷ III; b) IV ÷ VI

Wyznaczone dla punktów o początkowych stężeniach $0,01 \div 0,05$ M Aliquat 336 w układach I $\div$ III, nachylenia odcinków prostych ($x-3$) mieszczą się w granicach: $0,932 \div 1,114$ (rys. 15a), co wskazuje, że w fazie organicznej powstaje para jonowa z udziałem jednej cząsteczki ekstrahenta. W układach ekstrakcyjnych IV $\div$ VI (rys. 15b), czyli o wyższych początkowych stężeniach chromu(III) (około 30 mmol/dm^3), należy wyróżnić punkty 1 $\div$ 3, dla których zachodzi relacja $c_{\text{Cr(III)}}^0 \geq c_{\text{Alq.}}^0$ (tabela 17), ponieważ w tym przypadku, utworzone w fazie organicznej pary jonowe zawierają prawdopodobnie wielordzeniowe hydroksoaniony Cr(III). Wymienione punkty doświadczalne zostaną omówione w dalszej części pracy, w p. 5. 1. 2. 5. Przedstawione na rys. 15b dla układów IV $\div$ VI, wykresy zależności $\log D = f\{\log([R_4NCl]_o/[Cl^-]_a)\}$ są liniami prostymi o nachyleniach $1,63 \div 1,91$ w całym badanym zakresie początkowego stężenia ekstrahenta ($0,01 \div 0,09$ M). Przyczyną wyższych od jedności wartości nachyleń wymienionej zależności może być właśnie polimeryzacja anionowych kompleksów Cr(III) w fazie organicznej, która prawdopodobnie zachodzi przy niższych stężeniach soli amoniowej ($0,01 \div 0,03$ M) w tych układach. Jeśli jednak ograniczyć się do zakresu stężeń ekstrahenta $0,05 \div 0,09$ M, to nachylenia zależności (76) dla punktów 4 $\div$ 6 (rys. 15b) w układach IV $\div$ VI są w zakresie $0,70 \div 0,78$. W tym przypadku, niższe od jedności wartości nachyleń można wytłumaczyć agregacją wolnej soli amoniowej w fazie organicznej, przyjmując, że jej wpływ zaznacza się dla punktów o początkowym stężeniu ekstrahenta równym $0,05 \div 0,09$ M. Niemniej, można przyjąć, że w wymienionych zakresach początkowego stężenia Aliquat 336 we wszystkich badanych układach ekstrakcyjnych, nachylenia odcinków prostych są bliskie jedności. Zatem, współczynnik stechiometryczny ($x-3$) w równaniu reakcji (72) jest również równy jedności, co wskazuje, że jedna cząsteczka soli amoniowej ekstrahuje do fazy organicznej jeden anion tetrahydroksochromianu(III). Wyznaczone wartości ($x-3$) oraz obliczone wartości odchyłek standardowych (s.d.) zamieszczono w tabeli 18.

W celu sprawdzenia, czy ekstrahowane w układach I $\div$ VI, w wymienionych zakresach początkowych stężeń TOMA-Cl, jednoujemne aniony tetrahydroksochromianowe(III) ulegają w fazie organicznej polimeryzacji wykorzystano następujące ogólne równanie reakcji opisujące taki proces ekstrakcji:



Stała reakcji ekstrakcji (77), według której utworzone w fazie organicznej pary jonowe zawierają kation amoniowy i wielordzeniowe, jednoujemne hydroksoaniony chromu(III) będzie wyrażona następującym wzorem:

$$K_{\text{ex/kpl}(n)} = \frac{[R_4N\text{Cr}_n(\text{OH})_{(3n+1)}]_o \cdot [\text{Cl}^-]_a \cdot [\text{OH}^-]_a^{(n-1)}}{[R_4\text{NCl}]_o \cdot [\text{Cr}(\text{OH})_4^-]_a^n} \quad (78)$$

Po podstawieniu do wyrażenia (78) poniższych wzorów (79) ÷ (81)

$$[R_4N\text{Cr}_n(\text{OH})_{(3n+1)}]_o = \frac{[\text{Cr}]_o}{n} \quad (79)$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]_a^n = [\text{Cr}]_a^n \quad (80)$$

$$[\text{Cr}]_a^n = [\text{Cr}]_a^{(n-1)} \cdot [\text{Cr}]_a \quad (81)$$

oraz po odpowiednim jego przekształceniu i zlogarytmowaniu otrzymano następującą zależność:

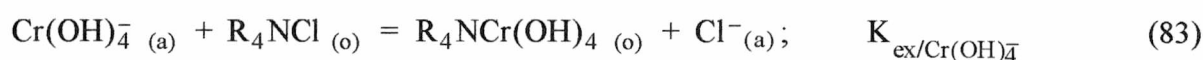
$$\log D - \log \frac{[R_4\text{NCl}]_o}{[\text{Cl}^-]_a} = \log K_{\text{ex/kpl}(n)} + \log n + (n-1) \log \frac{[\text{Cr}]_a}{[\text{OH}^-]_a} \quad (82)$$

Wykorzystując wyniki doświadczalne otrzymane w układach ekstrakcyjnych I ÷ VI (tabela 17), z zależności (82) wyznaczono metodą graficzną współczynniki kierunkowe (n – 1). Wyznaczone tym samym wartości współczynnika stechiometrycznego n, który określa liczbę atomów Cr w kompleksach chromu(III) w fazie organicznej, mieszczą się w granicach:

- 0,854 ÷ 1,070 w zakresie $c_{\text{Aliq.}}^0 = 0,01 \div 0,05$ M dla układów I ÷ III,
- 1,269 ÷ 1,378 w zakresie $c_{\text{Aliq.}}^0 = 0,05 \div 0,09$ M dla układów IV ÷ VI.

Można zatem przyjąć, że w badanych układach i w wymienionych zakresach stężeń ekstrahenta, wartości współczynnika n są równe jedności. Wynika z tego, że w fazie organicznej dominują pary jonowe zawierające jednordzeniowe aniony $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$. Wyznaczone dla poszczególnych punktów doświadczalnych wartości n wraz z wartościami s.d. zamieszczono w tabeli 18.

Reasumując, na podstawie wyznaczonych z zależności (76) i (82) wartości (x–3) i n, można przyjąć, że w układach I ÷ III w całym badanym zakresie początkowego stężenia ekstrahenta i w układach IV ÷ VI w zakresie początkowego stężenia 0,05 ÷ 0,09 M Aliquat 336 w fazie organicznej, proces ekstrakcji zachodzi zgodnie z następującym równaniem reakcji:



Odpowiednia stała ekstrakcji wyraża się następującym wzorem:

$$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = \frac{[\text{R}_4\text{NCr(OH)}_4]_{\text{o}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{a}}}{[\text{Cr(OH)}_4^-]_{\text{a}} \cdot [\text{R}_4\text{NCl}]_{\text{o}}} \quad (84)$$

W związku z tym, wykorzystując punkty doświadczalne, dla których wartości $(x-3)$ i n są bliskie jednościami obliczono, zgodnie z wyrażeniem (84), warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionów tetrahydrosochromianowych(III) chlorkiem trioktylometyloamoniowym. Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 18.

Tabela 18. Warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionu Cr(OH)_4^- chlorkiem trioktylometyloamoniowym w badanych układach ekstrakcyjnych, obliczone dla punktów doświadczalnych, dla których wyznaczone wartości $(x-3)$ i n są bliskie jednościami

Symbol układu ekstrakcyjnego	Nr punktu dośw. w układzie	Wyznaczone z zależności (76) i (82) wartości $(x-3)$ i n oraz obliczone odchylenia standardowe (s.d.)		$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$
		$(x-3) \pm \text{s.d.}$	$n \pm \text{s.d.}$	
I	1.	$1,114 \pm 0,083$	$0,854 \pm 0,085$	8,98
	2.			10,38
	3.			10,95
	4.			11,47
	5.			9,71
	śr. $\pm$ s.d.			$10,30 \pm 0,99$
II	1.	$1,011 \pm 0,180$	$0,920 \pm 0,198$	9,80
	2.			13,38
	3.			10,82
	4.			10,07
	śr. $\pm$ s.d.			$11,02 \pm 1,63$
III	1.	$0,932 \pm 0,036$	$1,070 \pm 0,043$	2203
	2.			2165
	3.			1921
	4.			2037
	5.			2028
	śr. $\pm$ s.d.			2071 ± 115
IV	4.	$0,78 \pm 0,15$	$1,269 \pm 0,250$	120,61
	5.			120,93
	6.			108,70
	śr. $\pm$ s.d.			$116,75 \pm 6,97$
V	4.	$0,73 \pm 0,14$	$1,363 \pm 0,275$	27,03
	5.			26,66
	6.			23,66
	śr. $\pm$ s.d.			$25,78 \pm 1,85$
VI	4.	$0,70 \pm 0,21$	$1,378 \pm 0,548$	8,05
	5.			8,07
	6.			6,92
	śr. $\pm$ s.d.			$7,68 \pm 0,66$

Wyniki w tabeli 18 wskazują, że wartości stałej ekstrakcji anionów $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, obliczone dla poszczególnych punktów doświadczalnych w tym samym układzie ekstrakcyjnym różnią się między sobą nieznacznie, a ich różnica pomiędzy wartością średnią mieści się w zakresie trzech odchyłeń standardowych. Natomiast, jak można zauważyć, znaczne różnice występują pomiędzy wartościami tej stałej wyznaczonej dla poszczególnych układów, pomimo iż dotyczą one takiego samego procesu ekstrakcji, opisanego równaniem (83). Można przypuszczać, że przyczyną tego efektu mogą być różnice pomiędzy wartościami początkowej siły jonowej (I_0) faz wodnych poszczególnych układów ekstrakcyjnych. To, że siła jonowa fazy wodnej wpływa na stałą ekstrakcji anionów czwartorzędowymi solami amoniowymi, wykazali autorzy pracy [107], którzy zależność pomiędzy stałą ekstrakcji siarczanów i siłą jonową faz wodnych opisali równaniem (58).

5. 1. 2. 2. *Wpływ siły jonowej faz wodnych i agregacji wolnej soli amoniowej w fazie organicznej na równowagi ekstrakcji anionów tetrahydroksochromianowych(III)*

W przypadku roztworów o stężeniach, którym odpowiadają siły jonowe w zakresie $0,01 \div 0,1$ M zaznacza się już wyraźnie niedoskonałość roztworów, której wyrazem są współczynniki aktywności. Przy wyższych stężeniach niedoskonałość roztworów jest jeszcze wyraźniejsza, a zatem o niedoskonałości roztworów decyduje ich siła jonowa wyrażona ogólnie znany wzorem [104,137], przy czym współczynnik aktywności i -tego rodzaju jonów (f_i) opisany jest następującym wyrażeniem [137]:

$$\log f_i = - \frac{A(T) \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B(T) \cdot a \cdot \sqrt{I}} + C'(T) \cdot I \quad (85)$$

gdzie:

$A(T)$ i $B(T)$ - parametry charakteryzujące rozpuszczalnik; w temp. 298,15 K ich wartości dla wody wynoszą odpowiednio: 0,509 i $0,33 \cdot 10^8$,

a - efektywna średnica jonów; badania doświadczalne wskazują, że wartość iloczynu $B(T) \cdot a$ jest bliska jedności,

$C'(T)$ - charakteryzuje układ rozpuszczalnik-jony i jest dobierany doświadczalnie.

W związku z tym, znając skład początkowych faz wodnych w badanych układach ekstrakcyjnych (oznaczone stężenie Cr(III) i jonów OH⁻) i uwzględniając fakt, że we wszystkich fazach wodnych obecne są jony SO₄²⁻ (roztwory chromu(III) przygotowywano z KCr(SO₄)₂) oraz to, że ładunki anionów w roztworze muszą być zrównoważone przez ładunki kationów, obliczono początkową siłę jonową faz wodnych w każdym układzie ekstrakcyjnym według podanych poniżej wzorów (86) ÷ (88). Stężenie kationów jednowartościowych (K⁺, Na⁺) i stężenie siarczanów obliczano następująco:

$$c_{\text{kat.}} = c_{\text{Cr(OH)}_4^-}^0 + 2 c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + c_{\text{OH}^-}^0 \quad (86)$$

$$c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2 c_{\text{Cr(OH)}_4^-}^0 \quad (87)$$

Po podstawieniu wzorów (86) i (87) do ogólnie znanego wzoru na obliczanie siły jonowej roztworów, otrzymano:

$$I_0 = \frac{1}{2} \left(c_{\text{Cr(OH)}_4^-}^0 + 4 c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + c_{\text{OH}^-}^0 + c_{\text{Cr(OH)}_4^-}^0 + 2 c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + c_{\text{OH}^-}^0 \right) = \frac{c_{\text{Cr(OH)}_4^-}^0 + 3 c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 + c_{\text{OH}^-}^0}{2} \quad (88)$$

Obliczone w ten sposób wartości I_0 faz wodnych w badanych układach ekstrakcyjnych oraz wyznaczone w tych układach średnie wartości warunkowych stężeń $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$ zamieszczono w tabeli 19.

Tabela 19. Warunkowe stężeniowe $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$ wyznaczone w badanych układach ekstrakcyjnych oraz odpowiadające im wartości początkowych sił jonowych faz wodnych (I_0)

Symbol układu ekstrakcyjnego	$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$	I_0 [mol/dm ³]	$\frac{\sqrt{I_0}}{1 + \sqrt{I_0}}$
I	10,30	0,5067	0,4158
II	11,02	0,5116	0,4170
III	2071	0,1147	0,2530
IV	116,75	0,3969	0,3865
V	25,78	0,4938	0,4127
VI	7,68	0,5890	0,4342

Z wyników w tabeli 19 widoczne jest, że wartości warunkowej stałej ekstrakcji Cr(OH)₄⁻, wyznaczone w poszczególnych układach ekstrakcyjnych I ÷ VI maleją wraz ze wzrostem począt-

kowej siły jonowej faz wodnych. W związku z tym, na podstawie danych z tabeli 19, wyznaczono zależności warunkowych stałych ekstrakcji anionów tetrahydroksochromianowych(III) od początkowych sił jonowych faz wodnych, zarówno na podstawie wyrażenia (85) jak i w funkcji $\frac{\sqrt{I_0}}{1 + \sqrt{I_0}}$ oraz I_0 . Równania tych zależności oraz wyznaczone dla nich wartości współczynników determinacji (R^2), odchyłeń standardowych (s.d.) i funkcji Fishera-Snedecora (F) są następujące:

$$\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = (18,39 \pm 1,31) \frac{\sqrt{I_0}}{1 + \sqrt{I_0}} - (12,61 \pm 1,11) I_0 \quad (89)$$

$$R^2 = 0,9868; \quad \text{s.d.} = 0,23; \quad N = 6; \quad F = 186$$

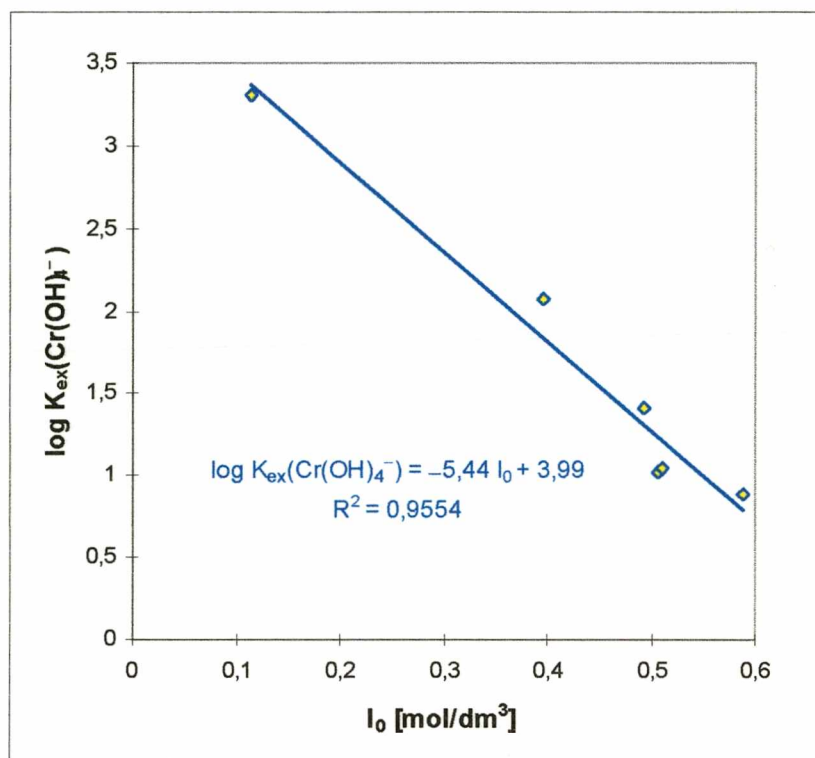
$$\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = (6,80 \pm 0,73) - (13,39 \pm 1,86) \frac{\sqrt{I_0}}{1 + \sqrt{I_0}} \quad (90)$$

$$R^2 = 0,9105; \quad \text{s.d.} = 0,28; \quad N = 6; \quad F = 51,9$$

$$\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = (3,99 \pm 0,24) - (5,44 \pm 0,52) I_0 \quad (91)$$

$$R^2 = 0,9554; \quad \text{s.d.} = 0,20; \quad N = 6; \quad F = 108$$

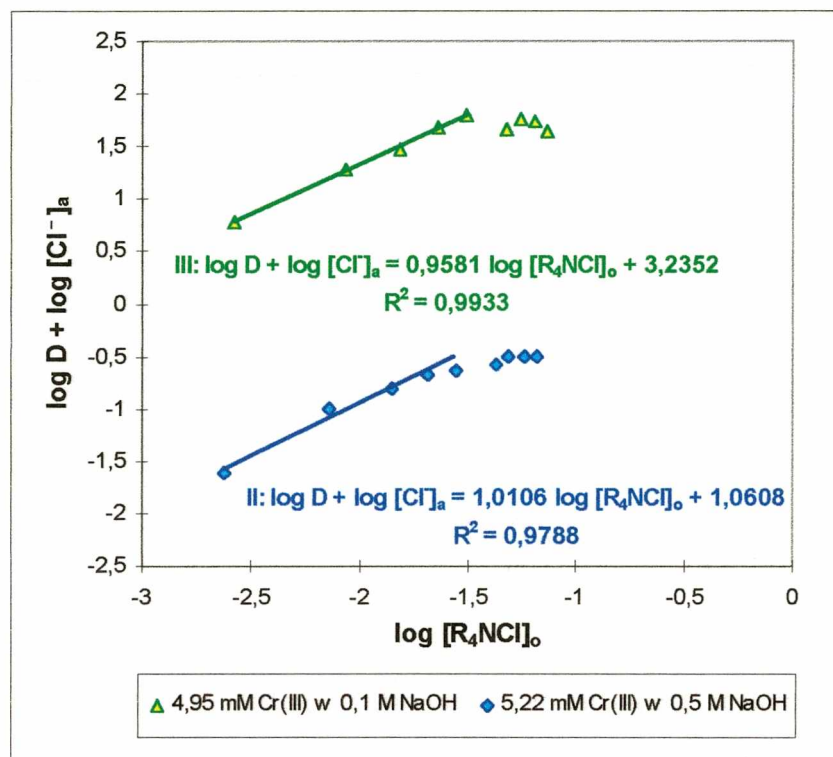
W przypadku zależności, w której połączono obydwa człony wyrażenia (85), pierwotnie otrzymano równanie zawierające wyraz wolny ($2,74 \pm 2,19$), który pominięto, gdyż był statystycznie nieistotny. W wyniku tego otrzymano równanie (89), które dla takiej samej ilości punktów doświadczalnych (N) daje gorsze dopasowanie, mierzone wartościami R^2 , s.d. i F, niż równanie (91). Ponadto, jeden z punktów równania (89) odchyła się powyżej wartości 3 s.d. W przypadku równania (90) również jeden z punktów odchyła się powyżej wartości 3 s.d. i daje ono gorsze dopasowanie niż zależność (91). Zatem na podstawie oceny statystycznej stwierdzono, że równanie (91) najlepiej określa zależność pomiędzy wyznaczonymi warunkowymi stałymi ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) i początkową siłą jonową faz wodnych. Zależność (91) zilustrowano na rys. 16.



Rys. 16. Zależność warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) chlorkiem trioktylometyloamoniowym od początkowej siły jonowej faz wodnych (I_0)

Biorąc pod uwagę wyniki badań otrzymane dla punktów doświadczalnych nr 5 ÷ 9 i 6 ÷ 9 odpowiednio w II i III układzie ekstrakcyjnym (tabela 17), widoczne jest, że obliczone dla tych punktów wartości stosunków podziału (D) obniżają się wraz ze wzrostem początkowego stężenia Aliquat 336 w fazie organicznej. Zmniejszają się również obliczone według (84) warunkowe stałe ekstrakcji $Cr(OH)_4^-$ chlorkiem TOMA, których wartości zamieszczono w tabeli 20. Zmniejszania się wartości stałych ekstrakcji nie można w tym przypadku wytłumaczyć wzrostem początkowej siły jonowej faz wodnych, gdyż jest ona taka sama dla wszystkich punktów doświadczalnych w badanym układzie. Ponadto, wymienione punkty odchylają się „w dół” od linii prostej, ilustrującej zależność: $\log D = f(\log [R_4NCl]_o / \log [Cl^-]_a)$, przedstawioną na rys. 15a. Innymi słowy, punkty doświadczalne otrzymane w układach II i III dla początkowego stężenia Aliquat 336 większego od 0,04 ÷ 0,05 M (tabela 17), nie spełniają zależności wyznaczonej w tym samym układzie dla punktów o niższych początkowych stężeniach soli amoniowej, co może być związane z jej agregacją w fazie organicznej [138]. W związku z tym, wykonano próbę oceny stopnia agregacji wolnej soli amoniowej w fazie organicznej, w stanie równowagi. Przyjmując, że proces ekstrakcji w układach II i III zachodzi zgodnie z równaniem

(83) w całym badanym zakresie stężeń ekstrahenta, na podstawie danych doświadczalnych punktów 1 ÷ 4 i 1 ÷ 5, odpowiednio w układach II i III wyznaczono równania zależności $\log D + \log [Cl^-]_a = f(\log [R_4NCl]_o)$, którą otrzymano po przekształceniu wzoru (84) na stałą ekstrakcji. Otrzymane zależności i ich równania przedstawiono na rys. 17.



Rys. 17. Równania zależności: $\log D + \log [Cl^-]_a = f(\log [R_4NCl]_o)$ dla punktów doświadczalnych 1 ÷ 4 i 1 ÷ 5 odpowiednio w układach ekstrakcyjnych II i III (tabela 17)

Z równań zależności zamieszczonych na rys.17, po podstawieniu odpowiednich danych doświadczalnych punktów nr 5 ÷ 9 i 6 ÷ 9 w układach II i III, wyznaczono teoretyczne ilości monomerycznej soli amoniowej $[R_4NCl]_{o,teoret.}$, jakie powinny być w stanie równowagi i tym samym spełniać wyznaczone równania prostych. Stopień agregacji wyrażony w procentach soli amoniowej, która w stanie równowagi uległa agregacji $[R_4NCl]_{o,agr.}$, wyznaczono dla wymienionych punktów doświadczalnych, według następującego wzoru:

$$[R_4NCl]_{o,agr.} = \frac{\left[(c_{Alq.}^0 - [Cl^-]_a) - [R_4NCl]_{o,teoret.} \right]}{c_{Alq.}^0 - [Cl^-]_a} \cdot 100 \% \quad (92)$$

Otrzymane wyniki zamieszczono w tabeli 20. W tabeli tej podano również doświadczalne wartości stałych ekstrakcji ($K_{ex/Cr(OH)_4}$) obliczone na podstawie analitycznego stężenia soli

amoniowej w stanie równowagi oraz teoretyczne $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4}^*$, obliczone z uwzględnieniem agregacji na podstawie efektywnego stężenia monomerów $[\text{R}_4\text{NCl}]_{0,\text{teoret.}}$ w stanie równowagi.

Tabela 20. Stopień agregacji wolnej soli amoniowej w badanych układach ekstrakcyjnych II i III oraz jego wpływ na warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionów tetrahydroksochromianowych(III)

Symbol układu ekstrakcyjnego	Nr punktu dośw. w układzie	$[\text{R}_4\text{NCl}]_{0,\text{teoret.}}$ wyznaczone z zależności (rys.17) $[\text{mmol/dm}^3]$	$[\text{R}_4\text{NCl}]_{0,\text{agr.}}$ $[\text{mmol/dm}^3]$	$[\text{R}_4\text{NCl}]_{0,\text{agr.}}$ [%]	$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4}^*$	$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4}$
II	5.	21,013	7,322	25,84	11,04	8,18
	6.	24,053	19,208	44,40	11,06	6,15
	7.	27,576	21,799	44,15	11,07	6,19
	8.	27,513	30,232	52,35	11,07	5,28
	9.	27,532	38,240	58,14	11,07	4,63
III	6.	22,615	23,435	50,89	2223	1075
	7.	28,814	26,893	48,28	1994	1031
	8.	27,574	36,990	57,29	1998	853
	9.	21,043	52,438	71,36	2019	578

Wyniki w tabeli 20 wskazują, że powyżej początkowego stężenia $0,04 \div 0,05 \text{ M}$ Aliquat 336 w fazie organicznej, duża część wolnej soli amoniowej w stanie równowagi w obydwu układach ekstrakcyjnych (II i III) jest już w formie agregatów. Stopień agregacji (%) soli rośnie wraz ze wzrostem jej początkowego stężenia w układzie, w wyniku czego, oznaczone z bilansu, z wzoru (75), analityczne równowagowe stężenie wolnej soli amoniowej jest wyższe od jej efektywnego stężenia (w postaci monomerów) w układzie ekstrakcyjnym. Wynikiem tego są niższe wartości stałej ekstrakcji ($K_{\text{ex/Cr(OH)}_4}$) obliczane na podstawie analitycznego stężenia wolnej soli amoniowej w stanie równowagi (tab. 20). Warto również zwrócić uwagę, że zawartość formy monomerycznej soli w stanie równowagi w III układzie ekstrakcyjnym z $0,1 \text{ M NaOH}$ jest mniejsza niż w układzie II, w którym Cr(III) ekstrahowano z roztworów w $0,5 \text{ M NaOH}$. Dodatkowo, biorąc pod uwagę wartości warunkowej stałej ekstrakcji anionów Cr(OH)_4^- wyznaczone w układach ekstrakcyjnych IV, V i VI, tj. z wyższym początkowym stężeniem chromu(III) (tabela 18), można zauważyć, że wpływ agregacji na stałe ekstrakcji zaznacza się dopiero przy początkowym stężeniu Aliquat 336 równym $0,09 \text{ M}$. Można zatem

sądzić, że stopień agregacji soli amoniowej w stanie równowagi zależy również od stężenia chromu(III) w układzie ekstrakcyjnym.

Jednoczesny wpływ początkowej siły jonowej faz wodnych oraz agregacji soli amoniowej w fazie organicznej, w stanie równowagi, na obliczane wartości stężeniowych stałych ekstrakcji tetrahydroksochromianu(III) chlorkiem TOMA jest wyraźnie widoczny w układzie ekstrakcyjnym, w którym badano wpływ stężenia NaCl dodanego do początkowych faz wodnych na wydajność ekstrakcji Cr(III) (p. 5. 1. 1., tab. 13.). W badanym układzie, początkowe stężenia Cr(III), NaOH i Aliquat 336 były stałe, natomiast w fazie wodnej zmieniano tylko początkowe stężenie chlorków w zakresie $0,0 \div 0,10$ M. Charakterystykę poszczególnych punktów doświadczalnych w tym układzie, w stanie równowagi oraz obliczone dla każdego z nich wartości stężeniowej stałej ekstrakcji ($K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$) przedstawiono w tabeli 21.

Tabela 21. Wpływ stężenia chlorku sodu dodanego do początkowych faz wodnych na ekstrakcję chromu(III) z roztworów zasadowych

Początkowe fazy wodne: $5,068 \text{ mmol/dm}^3$ Cr(III) w $507,77 \text{ mmol/dm}^3$ NaOH

Początkowe fazy organiczne: $50,08 \text{ mmol/dm}^3$ Aliquat 336 w n-heptanie z dod. 1 % n-dekanolu

Nr punktu dośw.	$c_{\text{Cl}^-}^0$	$[\text{Cl}^-]_a$	$[\text{Cr}]_a$	D	$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$	$K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}^*$	I_0
	mmol/dm ³						mol/dm ³
1.	0,0	21,72	0,491	9,32	7,14	11,01	0,5179
2.	10,52	29,29	0,903	4,61	4,32	7,35	0,5284
3.	20,12	35,86	1,359	2,73	2,85	5,32	0,5380
4.	30,36	43,94	2,096	1,42	1,71	3,39	0,5483
5.	40,67	51,77	2,939	0,72	0,96	2,04	0,5586
6.	49,80	60,61	3,640	0,39	0,606	1,29	0,5677
7.	60,06	69,44	4,358	0,16	0,278	0,615	0,5780
8.	79,99	87,12	4,773	0,062	0,125	0,293	0,5979
9.	99,83	106,06	4,883	0,038	0,091	0,219	0,6177

Uzyskane wyniki (tabela 21) wskazują, że obliczona dla każdego punktu doświadczalnego w tym układzie, wartość stężeniowej stałej ekstrakcji tetrahydroksochromianu(III) chlorkiem TOMA ($K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$) zmniejsza się wraz ze wzrostem początkowego stężenia chlorków

w fazach wodnych. Ich niekorzystny wpływ na ekstrakcję Cr(III) można, między innymi, wytłumaczyć tym, że dodane chlorki zgodnie z prawem działania mas, powodują przesunięcie stanu równowagi reakcji (83) w lewą stronę, tj. w kierunku substratów, a poza tym należy pamiętać, że są głównym czynnikiem powodującym wzrost siły jonowej faz wodnych. Jednak, obliczone w tym układzie ekstrakcyjnym wartości $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$ nie spełniają zależności (91) dotyczącej zmian warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji Cr(OH)_4^- w funkcji początkowej siły jonowej faz wodnych, pomimo że jej wartości dla punktów 1 ÷ 7 w tym układzie, mieszczą się w badanym wcześniej zakresie ($0,5067 \div 0,5890 \text{ mol/dm}^3$). Ponadto, należy jeszcze zwrócić uwagę na fakt, że pierwszy punkt doświadczalny układu opisanego w tabeli 21 (bez dodanych jonów chlorkowych) oraz piąty punkt doświadczalny w opisanym wcześniej II układzie ekstrakcyjnym (tabela 17) mają bardzo zbliżony skład obydwu faz, organicznej i wodnej. Z tego powodu stałe ekstrakcji $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}$, obliczone dla tych punktów bez uwzględnienia agregacji soli amoniowej powinny mieć, w granicach błędu doświadczalnego, zbliżone wartości. Istotnie, wartości te wynoszą odpowiednio 7,14 (tabela 21) i 8,18 (tabela 20). Wobec tego można założyć, że wpływ agregacji wolnej soli amoniowej na wartość stałej ekstrakcji Cr(III) będzie w obydwu przypadkach podobny. Na podstawie tego założenia i wyznaczonej wcześniej dla II układu zależności, przedstawionej na rys. 17, obliczono dla punktu 1 w tabeli 21, ilość monomerycznej soli amoniowej jaka powinna być w stanie równowagi w fazie organicznej. Ze względu na to, że skład początkowych faz organicznych stosowanych do ekstrakcji Cr(III) był dokładnie taki sam dla każdego punktu doświadczalnego w układzie opisanym w tabeli 21, przyjęto również założenie, że w stanie równowagi ilość soli amoniowej w postaci monomerów może być również taka sama dla każdego punktu w tym układzie. Powyższe założenia pozwoliły obliczyć efektywne stężenie soli amoniowej w postaci monomerów w stanie równowagi oraz warunkowe stałe ekstrakcji, $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}^*$, które zamieszczono w tabeli 21. Na ich podstawie można stwierdzić, że wartość wyznaczonej w ten sposób warunkowej stałej ekstrakcji dla pierwszego punktu doświadczalnego w tym układzie jest taka sama jak średnia wartość tej stałej wyznaczonej w II układzie ekstrakcyjnym (tabela 18). Okazało się jednak, że tylko dla punktów 1 ÷ 3 w tabeli 21, obliczone wartości $K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-}^*$ dają się skorelować z warunkowymi stałymi ekstrakcji wyznaczonymi dla układów I ÷ VI (tabela 18) i spełniają dobrze następującą zależność od początkowej siły jonowej faz wodnych:

$$\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = (4,05 \pm 0,24) - (5,73 \pm 0,50) I_0 \quad (93)$$

$$R^2 = 0,9422; \quad \text{s.d.} = 0,20; \quad N = 9; \quad F = 131,5$$

Odchylenia pozostałych punktów doświadczalnych w tym układzie (tabela 21) od zależności $\log K_{\text{ex}} = f(I_0)$ można wytłumaczyć tym, że agregacja soli amoniowej w fazie organicznej może być w tych przypadkach wyższa od założonej i przyjętej za stałą. Ponadto, wpływ siły jonowej faz wodnych na stałe ekstrakcji wyznaczone dla punktów 4 ÷ 9 (tabela 21), może być bardziej skomplikowany niż wynika to z wzoru (93).

5. 1. 2. 3. *Równowagi towarzyszące ekstrakcji Cr(III) z roztworów zasadowych*

W dostępnych danych literaturowych nie znaleziono żadnych informacji na temat ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych. W celu dokładniejszego scharakteryzowania badanego w tej pracy układu ekstrakcyjnego i wyznaczenia, między innymi, stałej podziału utworzonego w fazie organicznej kompleksu tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego, wykonano poniżej opisane badania.

W układach ekstrakcyjnych nie zawierających chromu(III) wyznaczono:

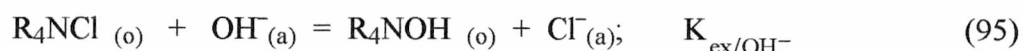
- warunkowe stężeniowe stałe podziału TOMA-Cl,
- warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-} chlorkiem TOMA oraz
- zależność wymienionych stałych podziału i ekstrakcji od siły jonowej faz wodnych.

Warunkowe stężeniowe stałe podziału Aliquat 336 ($K_{\text{DR/R}_4\text{NCl}}$) i warunkowe stałe ekstrakcji jonów OH^- ($K_{\text{ex/OH}^-}$) wyznaczono dla równowag w następujących układach ekstrakcyjnych:

A) woda redestylowana - 0,05 ÷ 0,09 M Aliquat 336 - n-heptan - 1 % n-dekanol

B) 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH - 0,01 ÷ 0,10 M Aliquat 336 - n-heptan - 1 % n-dekanol

Podczas kontaktowania roztworu chlorku trioktylometyloamoniowego w n-heptanie z wodnym roztworem NaOH zachodzą następujące reakcje:



Stałym równowag powyższych reakcji odpowiadają następujące wyrażenia:

$$K_{DR/R_4NCl} = \frac{[R_4NCl]_o}{[R_4N^+]_a \cdot [Cl^-]_a} \quad (96)$$

$$K_{ex/OH^-} = \frac{[R_4NOH]_o \cdot [Cl^-]_a}{[R_4NCl]_o \cdot [OH^-]_a} \quad (97)$$

Jeżeli objętości obydwu faz, organicznej i wodnej, są jednakowe, wówczas zachodzą następujące zależności:

$$c_{Alq.(o)}^0 = [R_4NCl]_o + [R_4NOH]_o + [R_4N^+]_a \quad (98)$$

$$c_{NaOH(a)}^0 = [OH^-]_a + [R_4NOH]_o \quad (99)$$

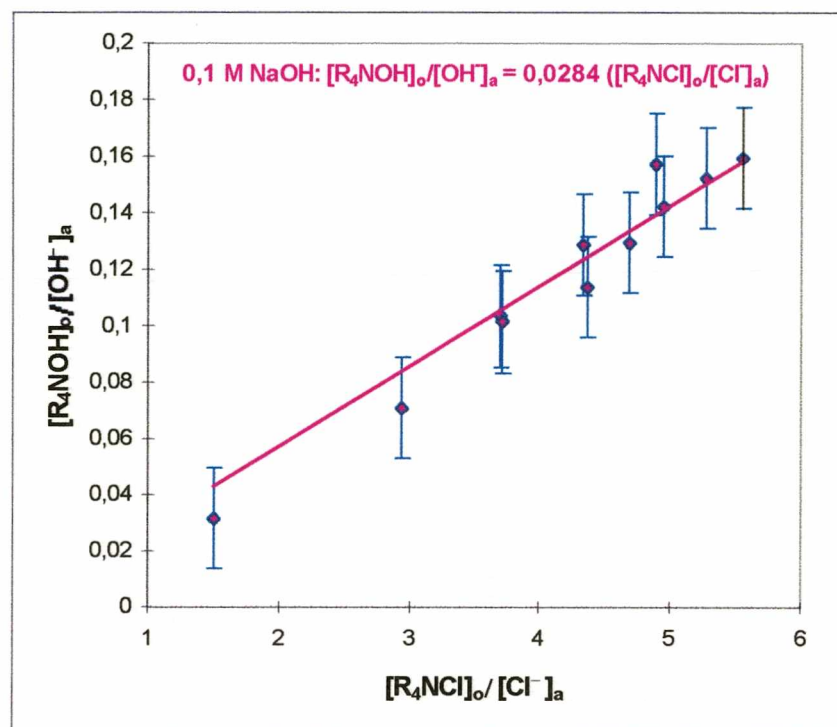
$$[Cl^-]_a = [R_4N^+]_a + [R_4NOH]_o \quad (100)$$

We wszystkich wykonanych badaniach oznaczano początkowe stężenie NaOH w fazach wodnych oraz równowagowe stężenie jonów OH^- , zarówno w fazach wodnych jak i organicznych. Równowagowe stężenie chlorków oznaczano tylko w fazach wodnych. We wszystkich przypadkach początkowe stężenie Aliquat 336 w fazie organicznej było znane. Wykorzystując dane doświadczalne otrzymane w układach ekstrakcyjnych **A** i **B** oraz zależności (98) ÷ (100), wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe podziału Aliquat 336 pomiędzy fazą organiczną i wodą redestylowaną oraz roztworami NaOH o różnym stężeniu, a także warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji jonów OH^- . Przykłady zastosowania metody graficznej do wyznaczania wymienionych stałych według zależności (101) i (102), przedstawiono dla 0,1 i 0,5 M NaOH na rys. 18a, b i 19. Na wymienionych rysunkach pokazane są również słupki błędów zmiennej zależnej równe wartości dwóch odchyłeń standardowych w 95 % przedziale ufności.

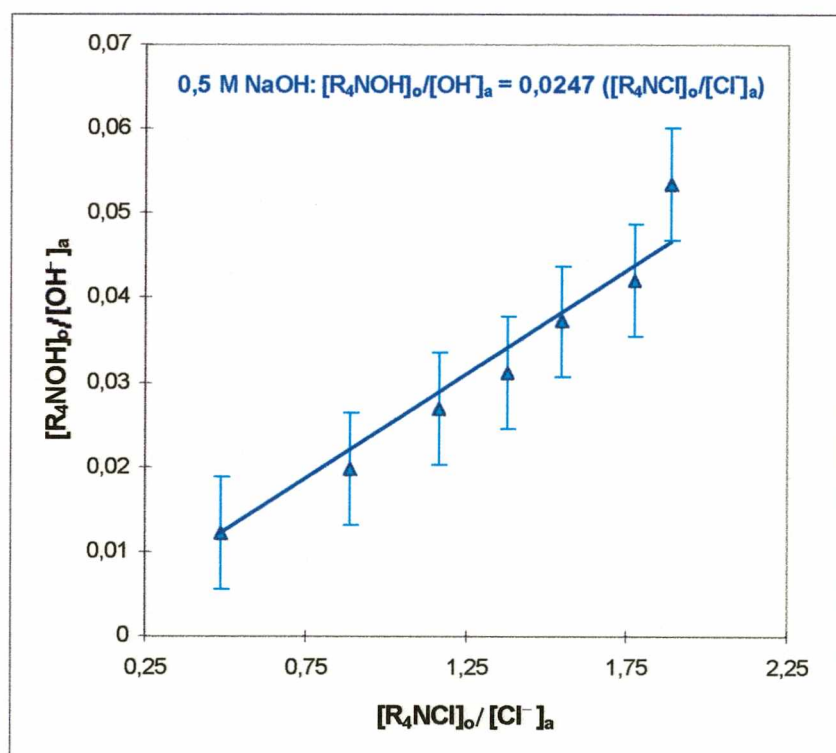
$$\frac{[R_4NCl]_o}{[Cl^-]_a} = K_{DR/R_4NCl} \cdot [R_4N^+]_a \quad (101)$$

$$\frac{[R_4NOH]_o}{[OH^-]_a} = K_{ex/OH^-} \cdot \frac{[R_4NCl]_o}{[Cl^-]_a} \quad (102)$$

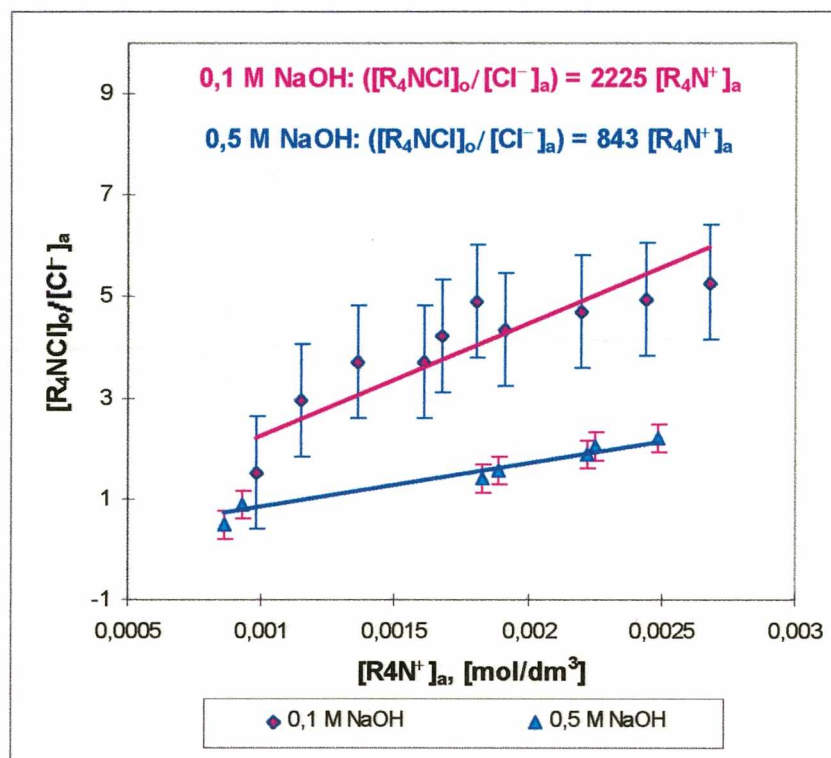
a)



b)



Rys. 18 a, b. Metoda graficzna wyznaczania warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji jonów OH^- chlorkiem trioktylometyloamoniowym z roztworów:
a) 0,1 M NaOH; b) 0,5 M NaOH



Rys. 19. Wyznaczone metodą graficzną warunkowe stężeniowe stałe podziału chlorku trioktylometyloamoniowego w układach ekstrakcyjnych z 0,1 M i 0,5 M NaOH

Wyznaczone w układach ekstrakcyjnych A i B wartości wszystkich stężeniowych stałych ekstrakcji jonów hydroksylowych chlorkiem TOMA i stałych podziału chlorku trioktylometyloamoniowego, a także odpowiadające im wartości odchyleń standardowych (s.d.) zamieszczono w tabeli 22.

Tabela 22. Warunkowe stężeniowe stałe podziału TOMA-Cl i stałe ekstrakcji jonów OH^- chlorkiem TOMA

c_{NaOH}^0 [mol/dm ³]	$K_{ex/OH^-} \pm s.d.$	$K_{DR} \pm s.d.$	$I_r, \text{śr.}$ [mol/dm ³]	$\frac{\sqrt{I_r}}{1 + \sqrt{I_r}}$
0,0	-	11696 ± 119	0,0	0,0
0,0980	$0,02840 \pm 0,00063$	2225 ± 95	0,1011	0,2413
0,1963	$0,02646 \pm 0,00042$	1951 ± 68	0,1977	0,3078
0,2925	$0,02577 \pm 0,00054$	1218 ± 10	0,2964	0,3525
0,3900	$0,02541 \pm 0,00051$	1193 ± 6	0,3957	0,3861
0,4900	$0,02470 \pm 0,00093$	843 ± 28	0,5019	0,4147

Z rysunków 18a, b i 19 oraz tabeli 22, widoczne jest, że wartości wyznaczonych stężeniowych stałych podziału TOMA-Cl i stężeniowych stałych ekstrakcji jonów OH⁻ chlorkiem TOMA maleją wraz ze wzrostem równowagowej siły jonowej (I_r) faz wodnych. Jednak wzrost siły jonowej ma większy wpływ na wartości stałej podziału soli amoniowej niż na stałe ekstrakcji jonów hydroksylowych. Zależności wyznaczonych stałych od równowagowej siły jonowej, której średnie wartości podano w tabeli 22, zilustrowano na rys. 20 i 21.

Na podstawie wykonanych obliczeń statystycznych, można stwierdzić, że wyznaczone stężeniowe stałe podziału TOMA-Cl i stałe ekstrakcji jonów hydroksylowych chlorkiem TOMA dobrze spełniają zilustrowane na rys. 20 i 21 następujące zależności:

$$\log K_{\text{ex/OH}^-} = (-1,4697 \pm 0,0106) - (0,333 \pm 0,031) \frac{\sqrt{I_r}}{1 + \sqrt{I_r}} \quad (103)$$

$$R^2 = 0,9752; \quad \text{s.d.} = 0,0042 \quad N = 5 \quad F = 117$$

$$\log K_{\text{DR/R}_4\text{NCl}} = (4,0629 \pm 0,0249) - (2,6864 \pm 0,0911) \frac{\sqrt{I_r}}{1 + \sqrt{I_r}} \quad (104)$$

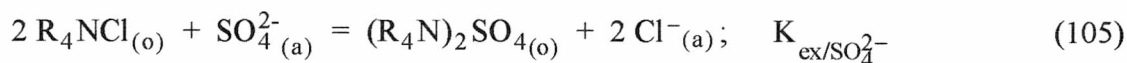
$$R^2 = 0,9932; \quad \text{s.d.} = 0,044 \quad N = 6 \quad F = 870$$

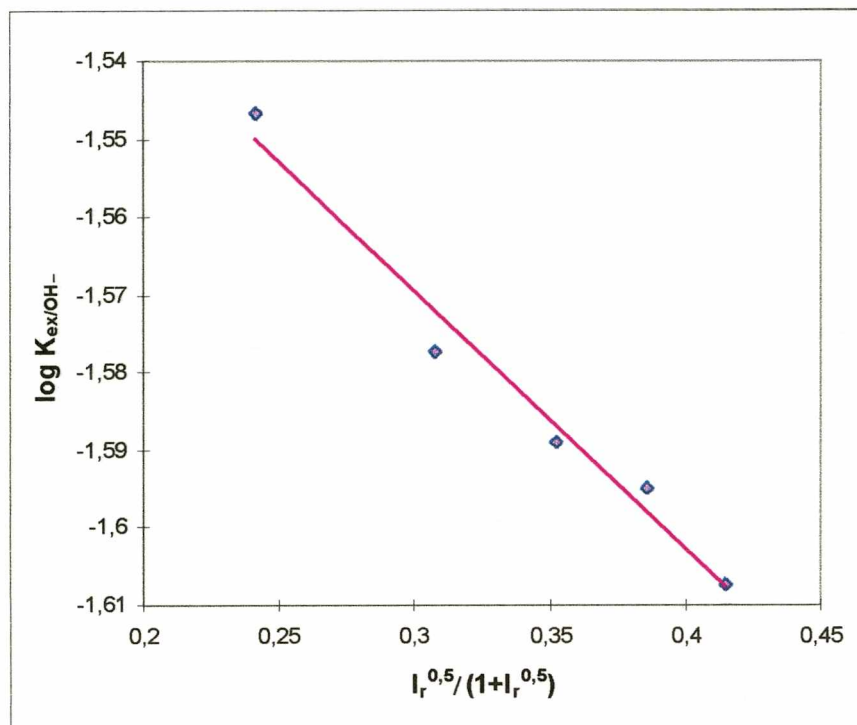
Ze względu na to, że fazy wodne, z których ekstrahowano chrom(III) zawierały również siarczany, wykonano badania, w których wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA. Stałe te wyznaczono dla równowag w następujących układach ekstrakcyjnych:

C) 0,02 M K₂SO₄ - 0,05 M Aliquat 336 - n-heptan - 1 % n-dekanol

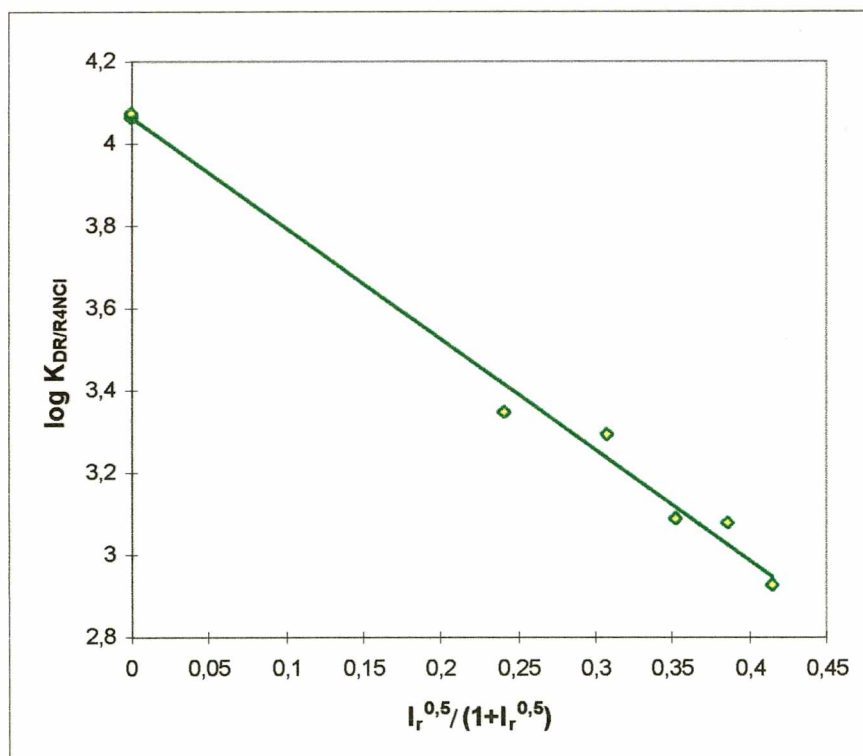
D) 0,2; 0,3; 0,4 i 0,5 M NaOH - 0,02 M K₂SO₄ - 0,01 ÷ 0,10 M Aliquat 336 - n-heptan - 1 % n-dekanol

Podczas kontaktowania roztworu Aliquat 336 w n-heptanie z wodnym roztworem NaOH zawierającym siarczany, oprócz procesu podziału soli amoniowej pomiędzy fazę wodną i organiczną oraz ekstrakcji jonów OH⁻, opisanych równaniami (94) i (95), zachodzi również ekstrakcja jonów siarczanowych chlorkiem TOMA, opisana następującym równaniem:





Rys. 20. Zależność warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji jonów OH^- chlorkiem TOMA od równowagowej siły jonowej faz wodnych (równanie 103)



Rys. 21. Zależność warunkowych stężeniowych stałych podziału TOMA-Cl od równowagowej siły jonowej faz wodnych (równanie 104)

Stała równowagi reakcji (105) będzie wyrażona wzorem:

$$K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}} = \frac{[(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4]_{\text{o}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{a}}^2}{[\text{R}_4\text{NCl}]_{\text{o}}^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{a}}} \quad (106)$$

W badaniach tych oznaczano początkowe stężenie NaOH w fazach wodnych i równowagowe stężenie jonów OH^- (zarówno w fazach wodnych jak i organicznych) oraz równowagowe stężenie chlorków w fazach wodnych. Początkowe stężenia Aliquat 336 w fazie organicznej i siarczanów w fazie wodnej były znane. Natomiast równowagowe stężenia siarczanów w fazach wodnych i organicznych obliczano z bilansu, tj. stosując poniżej opisany sposób. Z wyznaczonej wcześniej zależności (104) stałych podziału TOMA-Cl od siły jonowej, wyznaczano wartość tej stałej dla równowagowych sił jonowych odpowiadających poszczególnym punktom doświadczalnym w układach ekstrakcyjnych **C** i **D**, a następnie na podstawie jej wartości obliczano z wzoru (96) równowagowe stężenia kationu amoniowego w fazach wodnych. Stężenia siarczanów w fazach wodnych i siarczanu amoniowego w fazach organicznych w stanie równowagi, obliczano według poniższych zależności:

$$[(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4]_{\text{o}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{a}} - ([\text{R}_4\text{NOH}]_{\text{o}} + [\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{a}})}{2} \quad (107)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{a}} = c_{\text{SO}_4^{2-}}^0 - [(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4]_{\text{o}} \quad (108)$$

gdzie:

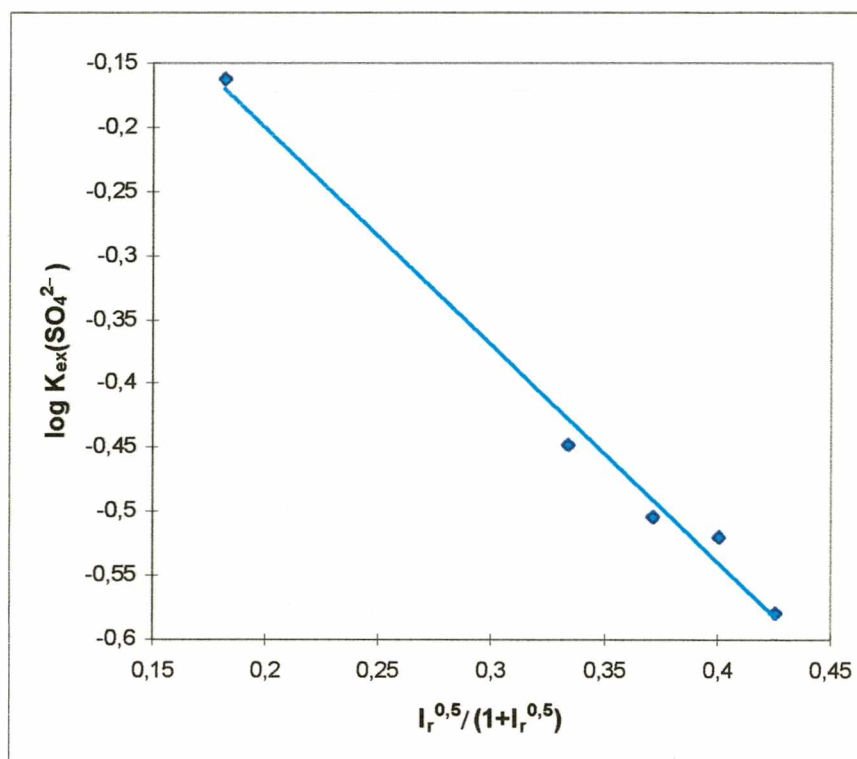
$c_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ - początkowe stężenie siarczanów w fazach wodnych, mol/dm^3

Wyznaczone w powyższy sposób, w układach ekstrakcyjnych **C** i **D**, wartości stężeniowych stałych ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA zamieszczono w tabeli 23.

Tabela 23. Warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA

c_{NaOH}^0 [mol/dm ³]	$c_{\text{SO}_4^{2-}}^0$ [mol/dm ³]	$K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}}$	$I_{\text{r, sr.}}$ [mol/dm ³]	$\frac{\sqrt{I_{\text{r}}}}{1 + \sqrt{I_{\text{r}}}}$
0,0	0,02007	$0,680 \pm 0,018$	0,0494	0,1818
0,1963	„	$0,366 \pm 0,022$	0,2512	0,3339
0,2925	„	$0,315 \pm 0,020$	0,3505	0,3719
0,3900	„	$0,310 \pm 0,019$	0,4496	0,4014
0,4900	„	$0,263 \pm 0,020$	0,5520	0,4263

Na podstawie wyników w tabeli 23, można stwierdzić, że również wartości wyznaczonej stężeniowej stałej ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA zależą od siły jonowej faz wodnych, co zilustrowano na rys. 22.



Rys. 22. Zależność warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA od równowagowej siły jonowej faz wodnych (równanie 109)

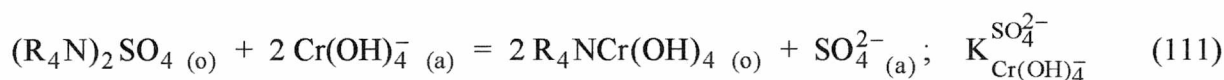
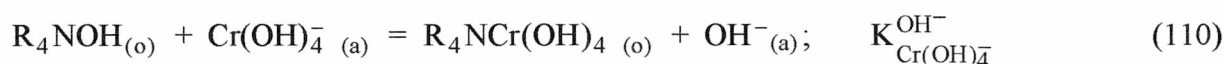
Ilościowo zależność warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA od siły jonowej faz wodnych ujmuje poniższe równanie:

$$\log K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}} = (0,136 \pm 0,035) - (1,687 \pm 0,099) \frac{\sqrt{I_r}}{1 + \sqrt{I_r}} \quad (109)$$

$$R^2 = 0,9897; \quad \text{s.d.} = 0,019; \quad N = 5; \quad F = 288$$

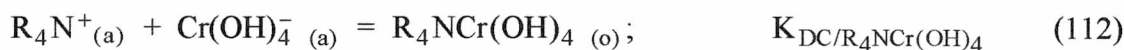
5. 1. 2. 4. *Wyznaczanie warunkowych stałych podziału tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego oraz warunkowych stałych ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) wodorotlenkiem i siarczanem TOMA*

Badania ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych omówione w p. 5. 1. 1. wykazały, że zarówno wodorotlenek jak i siarczan trioktylometyloamoniowy mogą ekstrahować chrom(III) z dobrą wydajnością (rys. 12, tab. 15). Jeżeli obydwa wymienione związki amoniowe będą obecne w układzie ekstrakcyjnym, wówczas mogą ekstrahować chrom(III) zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



Dla obydwu tych równowag obliczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) wodorotlenkiem i siarczanem amoniowym w układach ekstrakcyjnych I ÷ VI dla tych samych punktów doświadczalnych, dla których wyznaczono warunkowe stałe ekstrakcji $Cr(OH)_4^-$ chlorkiem TOMA (p. 5. 1. 2. 1, tabela 18). W układach ekstrakcyjnych I ÷ VI oznaczano równowagowe stężenie chromu(III) i wolnych jonów wodorotlenowych w fazach wodnych. Natomiast równowagowe stężenie wodorotlenku amoniowego w fazie organicznej obliczano na podstawie wartości K_{ex/OH^-} wyznaczonej dla odpowiedniej siły jonowej fazy wodnej z zależności (103). Równowagowe stężenie siarczanu amoniowego w fazie organicznej obliczano również na podstawie wartości $K_{ex/SO_4^{2-}}$ wyznaczonej z zależności (109) dla siły jonowej fazy wodnej w odpowiednim układzie ekstrakcyjnym. Przy czym z bilansu obliczano równowagowe stężenie jonów siarczanowych w fazie wodnej według wzoru (108).

W układach ekstrakcyjnych I ÷ VI wyznaczono również wartości warunkowych stężeniowych stałych podziału utworzonego w fazie organicznej kompleksu tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego dla następującej równowagi:

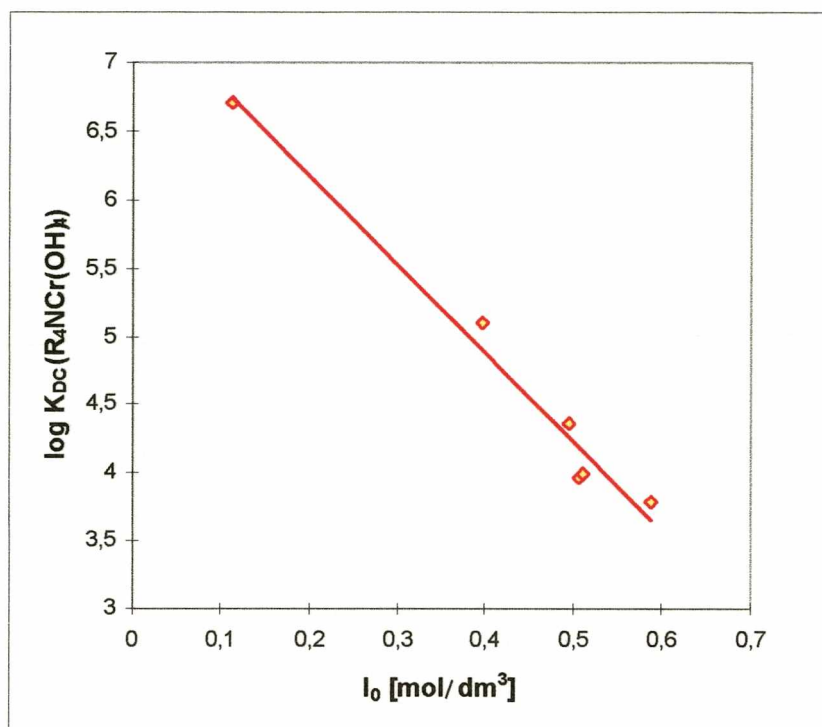


Stężenie kationu amoniowego w fazie wodnej, w stanie równowagi obliczano na podstawie wartości K_{DR/R_4NCl} wyznaczonej z zależności (104) dla siły jonowej fazy wodnej w odpowiednim układzie ekstrakcyjnym. Wyznaczone w powyższy sposób wartości warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji i stałych podziału dla poszczególnych punktów doświadczalnych w układach ekstrakcyjnych I ÷ VI zamieszczono w tabeli 24.

Tabela 24. Warunkowe stężeniowe stałe podziału tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego oraz warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionu $Cr(OH)_4^-$ wodorotlenkiem i siarczanem trioktylometyloamoniowym

Symbol układu ekstrakcyjnego	$\log K_{DC/R_4NCr(OH)_4}$	$\log K_{Cr(OH)_4^-}^{OH^-}$	$\log K_{Cr(OH)_4^-}^{SO_4^{2-}}$	I_0 [mol/dm ³]
I	$3,96 \pm 0,04$	$2,62 \pm 0,04$	$2,58 \pm 0,08$	0,5067
II	$3,98 \pm 0,06$	$2,65 \pm 0,06$	$2,64 \pm 0,12$	0,5116
III	$6,70 \pm 0,02$	$4,87 \pm 0,02$	$6,92 \pm 0,05$	0,1147
IV	$5,09 \pm 0,03$	$3,67 \pm 0,03$	$4,65 \pm 0,05$	0,3969
V	$4,36 \pm 0,03$	$3,02 \pm 0,03$	$3,38 \pm 0,06$	0,4938
VI	$3,78 \pm 0,04$	$2,50 \pm 0,02$	$2,39 \pm 0,11$	0,5890

Jak można zauważyć, wartości wyznaczonych, zarówno warunkowych stałych podziału $R_4NCr(OH)_4$ jak i warunkowych stałych ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) wodorotlenkiem i siarczanem TOMA maleją wraz ze wzrostem początkowej siły jonowej faz wodnych. Wtedy, gdy chrom(III) ekstrahowano z roztworów zawierających 0,5 M NaOH (I, II i VI układ ekstrakcyjny), to wyznaczone stałe ekstrakcji dla obydwu związków amoniowych mają porównywalne wartości. Natomiast, gdy ekstrakcja była prowadzona z roztworów o niższym stężeniu NaOH, to lepszym ekstrahentem (wyższe wartości stałych ekstrakcji) od wodorotlenku amoniowego jest siarczan TOMA. Ponadto, na podstawie wyznaczonych wartości warunkowych stałych ekstrakcji anionu $Cr(OH)_4^-$ chlorkiem TOMA (tab. 18), można stwierdzić, że siarczan TOMA jest również lepszym ekstrahentem od chlorku trioktylometyloamoniowego. Zależność warunkowych stężeniowych stałych podziału kompleksu $R_4NCr(OH)_4$ od początkowej siły jonowej faz wodnych zilustrowano na rys. 23.



Rys. 23. Zależność warunkowych stężeniowych stałych podziału tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego od początkowej siły jonowej faz wodnych

Równanie opisujące zależność przedstawioną na rys. 23 ma postać:

$$\log K_{DC/R_4N^+Cr(OH)_4^-} = (7,48 \pm 0,23) - (6,51 \pm 0,50) I_0 \quad (113)$$

$$R^2 = 0,9709; \quad \text{s.d.} = 0,19; \quad N = 6; \quad F = 168$$

Odpowiednie zależności dla stałych ekstrakcji Cr(III) wodorotlenkiem i siarczanem trioktylometyloamoniowym można opisać następującymi wzorami:

$$\log K_{Cr(OH)_4^-}^{OH^-} = (5,53 \pm 0,25) - (5,31 \pm 0,53) I_0 \quad (114)$$

$$R^2 = 0,9518; \quad \text{s.d.} = 0,20; \quad N = 6; \quad F = 100$$

$$\log K_{Cr(OH)_4^-}^{SO_4^{2-}} = (8,20 \pm 0,50) - (10,19 \pm 1,08) I_0 \quad (115)$$

$$R^2 = 0,9460; \quad \text{s.d.} = 0,41; \quad N = 6; \quad F = 89$$

Znajomość wyznaczonych w p. 5. 1. 2. 3., stałych równowag (94), (95) i (105) umożliwia obecnie zastąpienie zależności stałych podziału i ekstrakcji kompleksu Cr(III) od początkowej siły jonowej (I_0) faz wodnych, zależnością od równowagowej siły jonowej (I_r). Przykładowo zależność stałej ekstrakcji anionu tetrahydroksochromianowego(III) chlorkiem TOMA od średniej wartości I_r faz wodnych w układach ekstrakcyjnych I ÷ VI, wyraża się wzorem:

$$\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = (3,99 \pm 0,17) - (5,51 \pm 0,38) I_r \quad (116)$$

$$R^2 = 0,9764; \quad \text{s.d.} = 0,14; \quad N = 6; \quad F = 208$$

Biorąc pod uwagę kryteria statystyczne, zależność (116) daje lepsze dopasowanie wyników doświadczalnych niż zależność $\log K_{\text{ex/Cr(OH)}_4^-} = f(I_0)$ opisana wzorem (91). Tym niemniej, zależność (91) ma większe znaczenie praktyczne, ponieważ wartość I_0 można bardzo łatwo obliczyć na podstawie znajomości składu początkowej fazy wodnej.

5. 1. 2. 5. Bilans związków amoniowych w stanie równowagi w badanych układach ekstrakcyjnych oraz oszacowanie stopnia polimeryzacji kompleksów Cr(III) w fazie organicznej

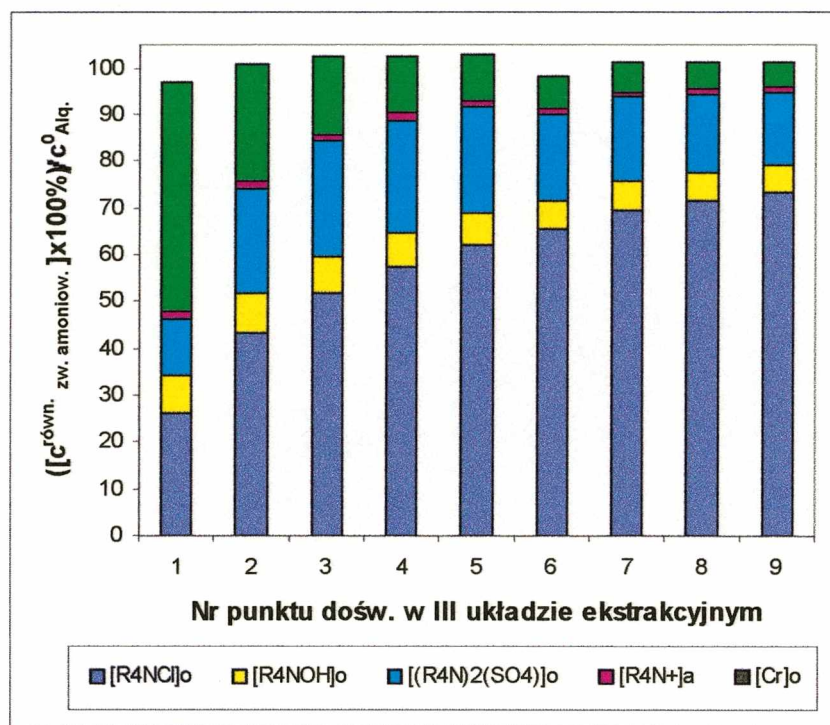
Na podstawie wyznaczonych w p. 5. 1. 2. 3. warunkowych stałych ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-} chlorkiem TOMA i warunkowych stałych podziału TOMA-Cl oraz ich zależności od siły jonowej faz wodnych, wykonano bilans związków amoniowych w stanie równowagi, w układach ekstrakcyjnych opisanych w tabeli 17. Przykładem ilustrującym wykonane obliczenia będzie bilans związków amoniowych w stanie równowagi w III układzie ekstrakcyjnym, w którym chrom(III) ekstrahowano chlorkiem TOMA z roztworów w 0,1 M NaOH. Równowagowe stężenia kationu amoniowego w fazie wodnej $[\text{R}_4\text{N}^+]_a$, wodorotlenku amoniowego $[\text{R}_4\text{NOH}]_o$ i siarczuanu amoniowego $[(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4]_o$ w fazie organicznej obliczano z odpowiednich wzorów (96), (97) i (106) na stałe podziału TOMA-Cl i stałe ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-} chlorkiem TOMA. Potrzebne do obliczeń wartości wymienionych stałych wyznaczono odpowiednio z zależności (104), (103) i (109) dla początkowej siły jonowej w III układzie ekstrakcyjnym. Uwzględniając oznaczone w układzie, równowagowe stężenie chromu(III)

oraz obliczone z wzoru (75) stężenie wolnej soli amoniowej, procentową zawartość związków amoniowych obecnych w III układzie ekstrakcyjnym, w stanie równowagi, obliczano według następującego wzoru:

$$\% \text{ zw. amon.} = \frac{[R_4N^+]_a + [R_4NOH]_o + 2 [(R_4N)_2SO_4]_o + [R_4NCl]_o + [Cr]_o}{c_{Alq.}^0} \cdot 100 \quad (117)$$

gdzie: $[Cr]_o = [R_4NCr(OH)_4]_o$

Obliczoną według wzoru (117) dla każdego punktu doświadczalnego, zawartość związków amoniowych w stanie równowagi w III układzie ekstrakcyjnym zilustrowano na rys. 24. Na podstawie otrzymanych wyników (rys. 24) stwierdzono, że błąd wyznaczonej sumy związków amoniowych w stanie równowagi w stosunku do początkowego stężenia soli amoniowej poszczególnych punktów doświadczalnych, wynosi $\pm 3,5\%$.



Rys. 24. Bilans związków amoniowych dla poszczególnych punktów doświadczalnych w III układzie ekstrakcyjnym w stanie równowagi

Ze względu na to, że nie oznaczano równowagowego stężenia jonów siarczanowych w fazach wodnych (obliczano je tylko z bilansu), wykonano niżej opisane sprawdzenie dokładności wyznaczania ich stężenia na przykładzie III układu ekstrakcyjnego.

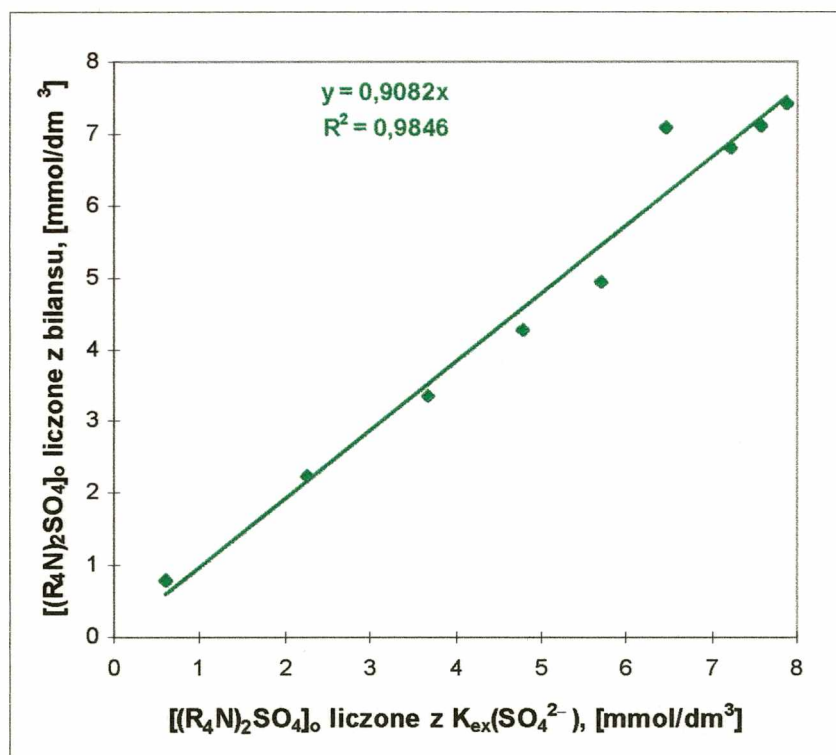
Wykorzystując wartości warunkowej stałej ekstrakcji jonów siarczanowych chlorkiem TOMA, równowagowe stężenie siarczanu amoniowego w fazie organicznej dla poszczególnych punktów doświadczalnych w III układzie, obliczano z wzoru:

$$[(R_4N)_2SO_4]_o = \frac{K_{ex/SO_4^{2-}} \cdot c_{SO_4^{2-}}^0 \cdot \left(\frac{[R_4NCl]_o}{[Cl^-]_a} \right)^2}{1 + K_{ex/SO_4^{2-}} \cdot \left(\frac{[R_4NCl]_o}{[Cl^-]_a} \right)^2} \quad (118)$$

Otrzymane według wzoru (118) wyniki porównano z wartościami równowagowego stężenia siarczanu amoniowego wyznaczonymi w tym układzie ekstrakcyjnym z bilansu, zgodnie z wzorem:

$$[(R_4N)_2SO_4]_o = \frac{[Cl^-]_a - ([R_4N^+]_a + [R_4NOH]_o + [Cr]_o)}{2} \quad (119)$$

Porównanie wartości równowagowych stężeń siarczanu TOMA w fazie organicznej, wyznaczonych dla poszczególnych punktów doświadczalnych z wzorów (118) i (119), zilustrowano na rys. 25.



Rys. 25. Porównanie wartości równowagowych stężeń siarczanu TOMA wyznaczonych na podstawie warunkowej stałej ekstrakcji siarczanów (wzór 118) i z bilansu (wzór 119) dla punktów doświadczalnych 1 ÷ 9 w III układzie ekstrakcyjnym

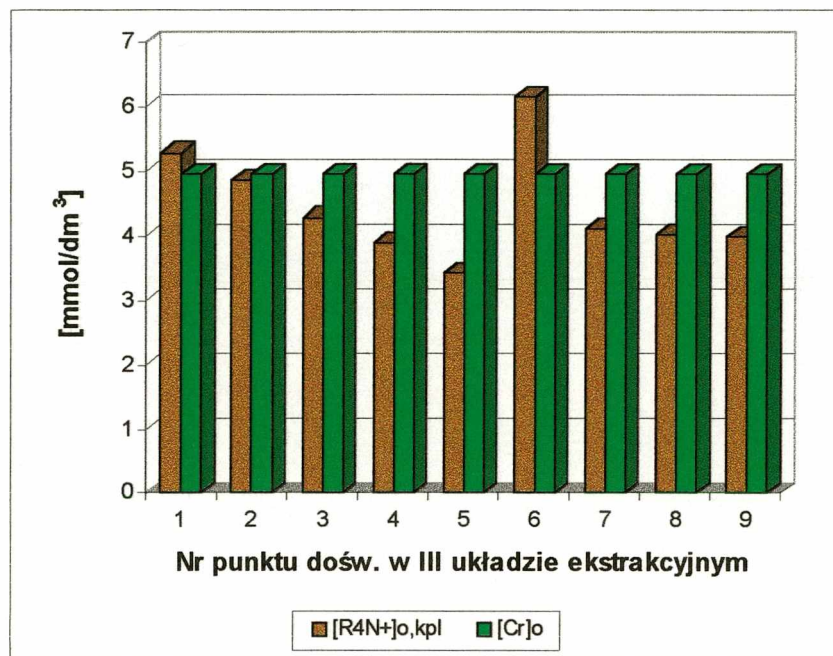
Z rys. 25 widoczne jest, że równowagowe stężenie siarczanu TOMA w fazie organicznej wyznaczone na podstawie warunkowej stałej $K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}}$ (wzór 118) ma nieco zawyżoną wartość (z wyjątkiem 6 punktu doświadczalnego) w stosunku do stężenia siarczanu amoniowego wyznaczonego z bilansu (wzór 119). Można zatem przypuszczać, że powstający w procesie ekstrakcji siarczany trioktylometyloamoniowy również ekstrahuje chrom(III) w wyniku czego jego stężenie w stanie równowagi może być mniejsze od wynikającego z wartości warunkowej stałej ekstrakcji siarczanów, którą wyznaczono w układach ekstrakcyjnych nie zawierających chromu(III) (p. 5. 1. 2. 3.).

Biorąc pod uwagę wyznaczone w III układzie ekstrakcyjnym równowagowe stężenia poszczególnych związków amoniowych (rys. 24), obliczono stężenie kationu amoniowego $[\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{o,kpl}}$, tworzącego kompleks z anionem $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ w fazie organicznej, według następującego wzoru:

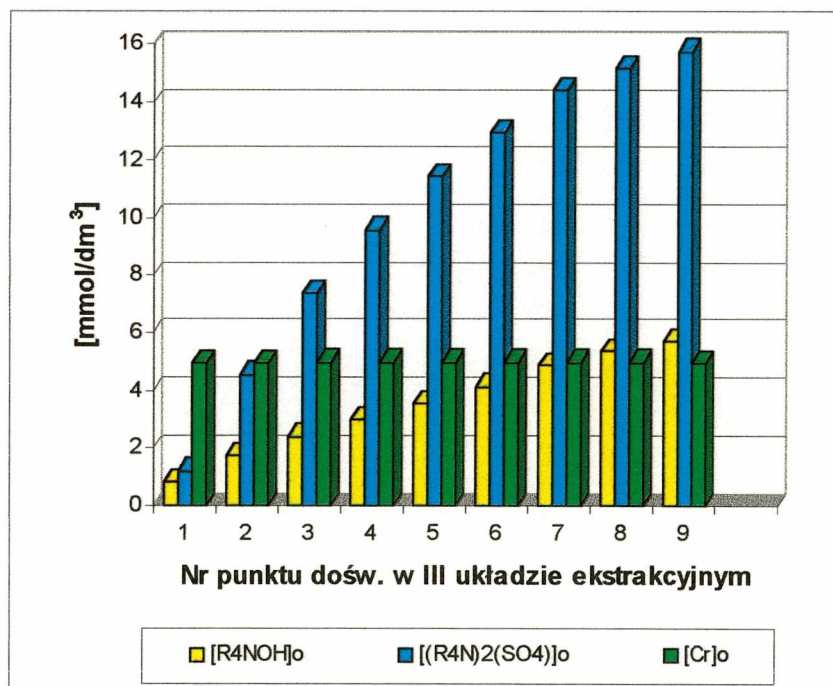
$$[\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{o,kpl}} = c_{\text{Aliq.}}^0 - (2 \cdot [(\text{R}_4\text{N})_2\text{SO}_4]_{\text{o}} + [\text{R}_4\text{NOH}]_{\text{o}} + [\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{a}} + [\text{R}_4\text{NCl}]_{\text{o}}) \quad (120)$$

Wyznaczone dla każdego punktu doświadczalnego w III układzie, równowagowe stężenie $[\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{o,kpl}}$ porównano z równowagowym analitycznym stężeniem chromu(III) w fazie organicznej, $[\text{Cr}]_{\text{o}}$, co zilustrowano na rys. 26. Natomiast na rys. 27 analityczne równowagowe stężenie Cr(III) porównano z równowagowymi stężeniami wodorotlenku i siarczanu trioktylometyloamoniowego.

Na podstawie wyników zilustrowanych na rys. 26 i 27, można zauważyć, że w przypadku punktów doświadczalnych $2 \div 5$ i $7 \div 9$, obliczone, równowagowe stężenie kationu amoniowego tworzącego kompleks z chromem(III) w fazie organicznej jest niższe od stężenia Cr(III) wyekstrahowanego do fazy organicznej. Stosunek analitycznego stężenia chromu(III), $[\text{Cr}]_{\text{o}}$, do obliczonego stężenia kationu amoniowego, $[\text{R}_4\text{N}^+]_{\text{o,kpl}}$, w fazie organicznej mieści się w granicach $0,81 \div 1,45$. Maksymalna i minimalna wartość tego stosunku dotyczy odpowiednio 5 i 6 punktu doświadczalnego w tym układzie, natomiast średnia jego wartość wynosi $1,15 \pm 0,19$, co potwierdza, że dominującą formą kompleksu jaki powstaje w fazie organicznej podczas ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych chlorkiem TOMA jest para jonowa utworzona z jednego kationu amoniowego i jednego anionu tetrahydroksochromianu(III). Ponadto, z rys. 27 widoczne jest, że równowagowe stężenia wodorotlenku, a szczególnie siarczanu amoniowego rosną wraz ze wzrostem początkowego stężenia Aliquat w fazie organicznej.



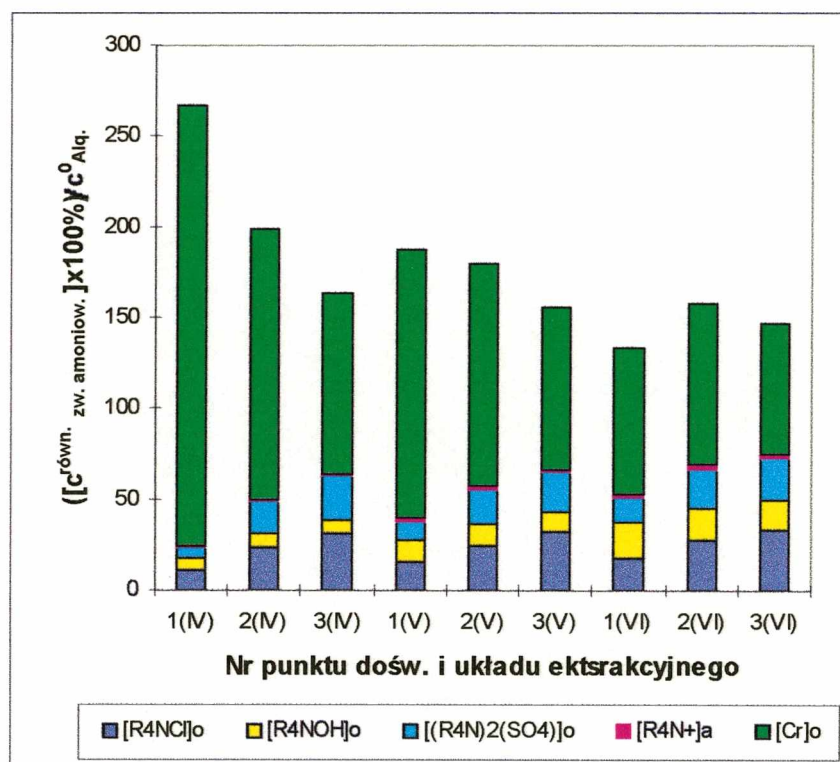
Rys. 26. Porównanie stężenia kationu amoniowego obliczonego z bilansu (równanie 120) z analitycznym stężeniem chromu(III) w fazie organicznej w stanie równowagi



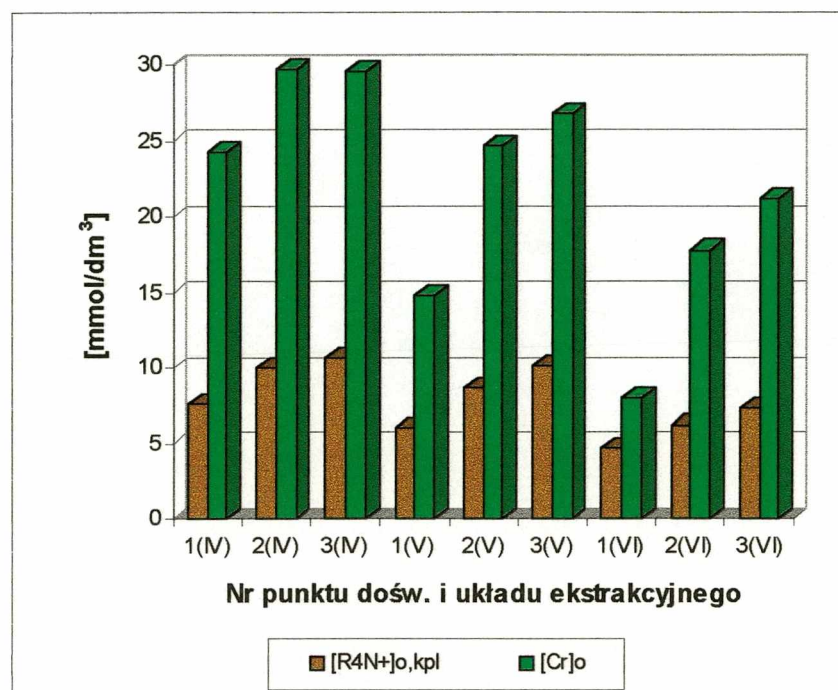
Rys. 27. Porównanie analitycznego stężenia chromu(III) z wyznaczonymi na podstawie warunkowych stałych ekstrakcji stężeniami wodorotlenku i siarczanu trioktylometyloamoniowego w fazie organicznej, w stanie równowagi

W przypadku punktów doświadczalnych 4 ÷ 9, równowagowe stężenie siarczanu trioktyloametyloamoniowego jest 2 ÷ 3 razy większe od stężenia Cr(III) w fazie organicznej. Jak wynika z obliczonych warunkowych stałych ekstrakcji (tabela 24) obydwa związki amoniowe (wodorotlenek i siarczan) są bardziej efektywnymi ekstrahentami w stosunku do chromu(III) niż chlorek TOMA, a zatem, ich stężenie w stanie równowagi może być niższe od wyznaczonego na podstawie wartości $K_{\text{ex}/\text{OH}^-}$ i $K_{\text{ex}/\text{SO}_4^{2-}}$ (p. 5. 1. 2. 3.).

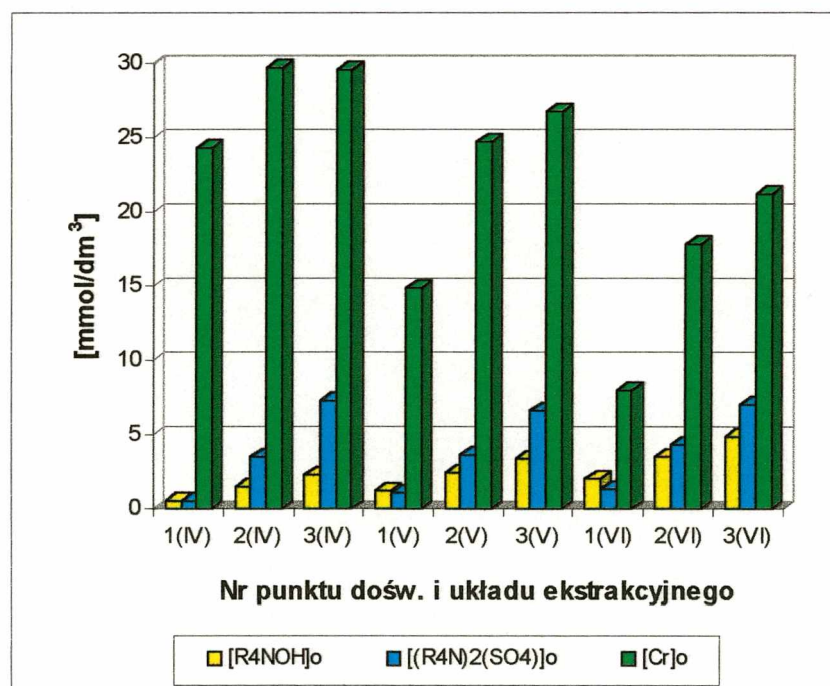
Stosując taki sam sposób postępowania jak opisano wyżej dla III układu ekstrakcyjnego, wykonano również bilans związków amoniowych w IV, V i VI układzie ekstrakcyjnym dla punktów doświadczalnych 1 ÷ 3 (tabela 17), dla których zachodzi relacja $c_{\text{Cr(III)}}^0 \geq c_{\text{Alq.}}^0$. Celem tych obliczeń była próba oszacowania stopnia polimeryzacji hydroksokompleksów chromu(III) biorących udział w tworzeniu par jonowych z kationem amoniowym w fazie organicznej. Otrzymane wyniki bilansu zilustrowano na rysunkach 28 ÷ 30.



Rys. 28. Bilans związków amoniowych dla punktów doświadczalnych 1 ÷ 3 w IV, V i VI układzie ekstrakcyjnym w stanie równowagi



Rys. 29. Porównanie obliczonego z bilansu (równanie 120) stężenia kationu amoniowego z analitycznym stężeniem chromu(III) tworzących kompleks w fazie organicznej, w stanie równowagi



Rys. 30. Porównanie analitycznego stężenia chromu(III) z wyznaczonymi na podstawie warunkowych stałych ekstrakcji, stężeniami wodorotlenku i siarczanu trioktyłometyloamoniowego w fazie organicznej, w stanie równowagi

Z wyników zilustrowanych na rys. 28 wynika, że analityczne stężenie chromu(III) w fazie organicznej nie może być utożsamiane z jednordzeniowym kompleksem tetrahydroksochromianowym(III), ponieważ obliczona w ten sposób suma stężeń wszystkich związków amoniowych w układzie przekracza nawet 2,5-krotnie początkowe stężenie ekstrahenta w fazie organicznej. Jest więc oczywiste, że w obliczeniach bilansu związków amoniowych w badanym układzie należy przyjąć inne założenie, a mianowicie o polimeryzacji anionowych hydroksokompleksów chromu(III) w fazie organicznej. W związku z tym z wzoru (120) wyznaczono równowagowe stężenie $[R_4N^+]_{o,kpl}$ i porównano z równowagowym analitycznym stężeniem chromu(III) w fazie organicznej, $[Cr]_{o,kpl}$ (rys. 29). Wartości stosunków $[Cr]_{o,kpl}$ do $[R_4N^+]_{o,kpl}$ obliczone dla punktów doświadczalnych 1 ÷ 3 w układach ekstrakcyjnych IV ÷ VI, mieszczą się w granicach od 1,7 do 3,2. Wartości te świadczą o tym, że w fazach organicznych wymienionych punktów doświadczalnych dominują pary jonowe utworzone z kationu amoniowego i dwu- lub trójdzeniowych jednoujemnych anionów hydroksochromianowych(III). Wyniki uzyskane dla omawianych układów (IV ÷ VI, punkty dośw. 1, 2, 3) pozostają w dobrej zgodności z ustaleniami sformułowanymi w badaniach pojemności ekstrakcyjnej faz organicznych zawierających Aliquat 336 (p. 5. 1. 1., rys. 13a).

5. 1. 3. Analiza porównawcza elektronowych widm absorpcyjnych faz wodnych i organicznych w układach ekstrakcyjnych Cr(III) - NaOH - Aliquat 336 - n-heptan - n-dekanol

W celu dokładniejszego scharakteryzowania badanych układów ekstrakcyjnych (p. 5. 1. 2. 1., tab. 16 i 17), w których chrom(III) jest wydzielany z zasadowych roztworów czwartorzędowymi solami amoniowymi, wykonano elektronowe widma absorpcyjne (UV-VIS) niektórych początkowych faz wodnych oraz niektórych równowagowych faz wodnych i organicznych, otrzymanych w tych układach.

Wszystkie, prezentowane w tej pracy elektronowe widma absorpcyjne wykonywano na spektrofotometrze typu Specord w kuwecie o grubości warstwy absorbującej $d = 1$ cm, stosując jako odnośniki dla roztworów wodnych wodę redestylowaną, a dla roztworów organicznych n-heptan.

W dostępnych danych literaturowych nie znaleziono elektronowych widm absorpcyjnych zasadowych roztworów Cr(III) zawierających aniony hydroksochromianowe(III), które mogłyby być widmami odniesienia dla widm faz wodnych i organicznych w układach ekstrakcyjnych badanych w niniejszej pracy. Z tego względu jako widma odniesienia przyjęto widma UV-VIS wykonane dla roztworów chromu(III) przygotowanych w następujący sposób:

z roztworu $KCr(SO_4)_2$ strącano wodorotlenek Cr(III), osad odsączano, przemywano kilkakrotnie wodą redestylowaną, a następnie rozpuszczano w niewielkiej objętości stężonego roztworu wodorotlenku sodu. Otrzymany roztwór hydroksochromianu(III) sodu rozcieńczano wodą redestylowaną do określonej objętości i oznaczano stężenie Cr(III), a następnie fotometrowano.

W celu sprawdzenia jaki wpływ na widmo (kształt, położenie i intensywność pasm) czystego roztworu hydroksochromianu(III) sodu mają aniony chlorkowe, siarczanowe i azotanowe, których obecność w fazie wodnej powoduje znaczny spadek ekstrakcji Cr(III) (tabela 13), zarejestrowano również widma roztworów hydroksochromianu(III) sodu z dodatkiem chlorku, siarczanu i azotanu sodu. Zatem, elektronowymi widmami odniesienia w niniejszej pracy są widma UV-VIS roztworów hydroksochromianu(III) sodu o następującym składzie:

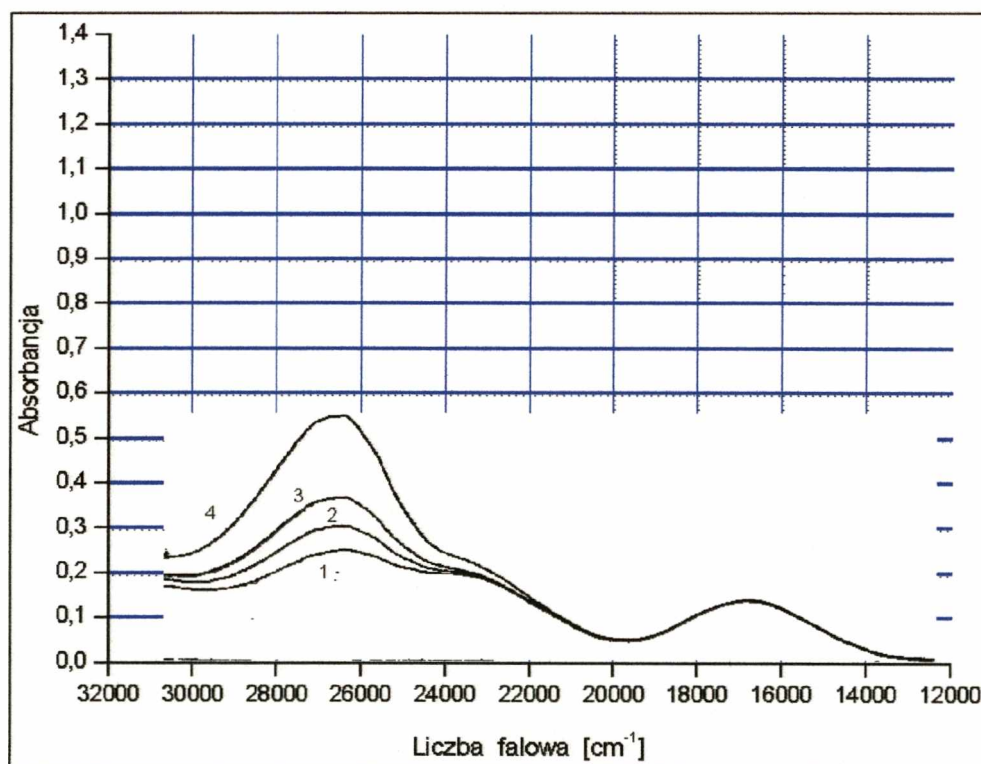
- **roztwór wzorcowy 1:** $c_{Cr(III)} = 5,075 \text{ mmol/dm}^3$; 0,76 M NaOH, (rys. 31),
- **roztwór wzorcowy 2:** $c_{Cr(III)} = 5,075 \text{ mmol/dm}^3$; 0,76 M NaOH; 0,05 M Cl^- , (rys. 32),

- **roztwór wzorcowy 3:** $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol/dm}^3$; 0,76 M NaOH; 0,05 M SO_4^{2-} , (rys. 33),
- **roztwór wzorcowy 4:** $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol/dm}^3$; 0,76 M NaOH; 0,05 M NO_3^- (rys. 34).

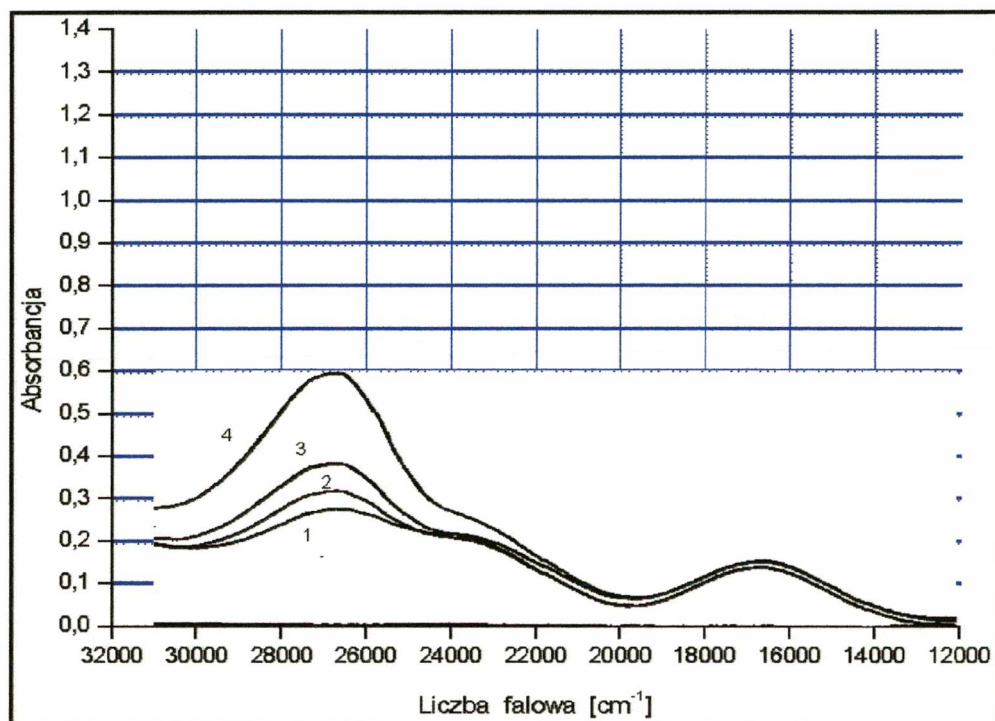
Dodatkowo, w celu sprawdzenia jaki jest wpływ czasu starzenia na kształt widma, wymienione roztwory wzorcowe fotometrowano bezpośrednio po przygotowaniu oraz po 21, 45 i 144 h ich starzenia. Elektronowe widma absorpcyjne roztworów wzorcowych 1 ÷ 4, przedstawiono na rys. 31 ÷ 34.

Jak można zauważyć, widma roztworów wzorcowych hydroksochromianu(III) sodu w 0,76 M NaOH, zarówno bez dodatku, jak i z dodatkiem anionów chlorkowych, siarczanowych lub azotanowych, nie różnią się między sobą i posiadają trzy charakterystyczne pasma położone przy:

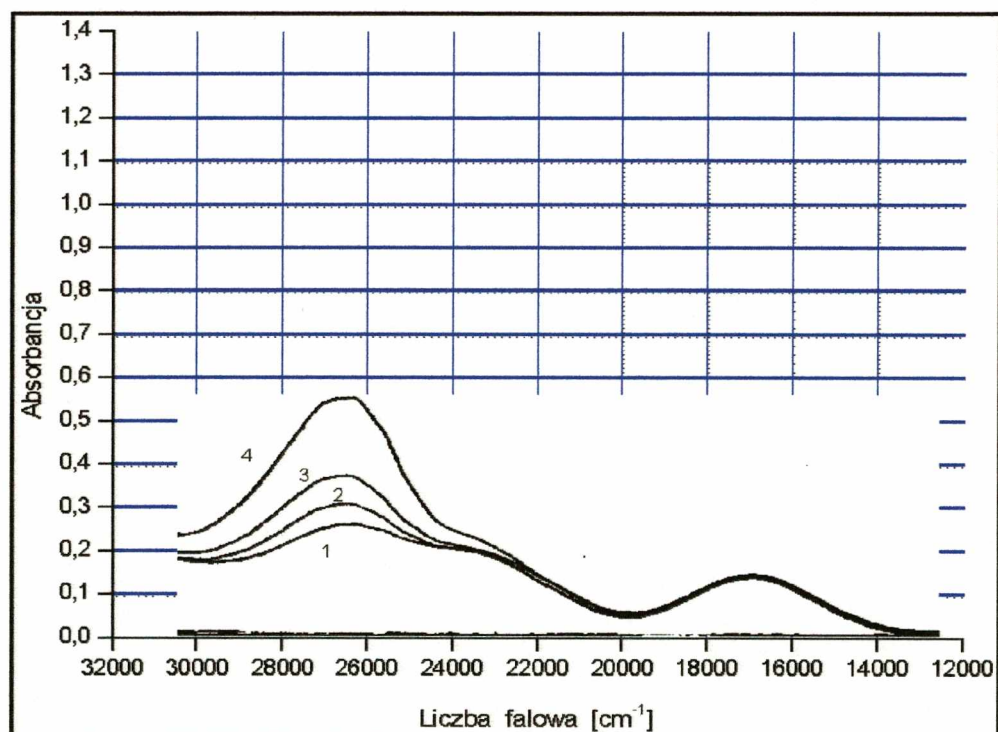
- liczbie falowej $\sigma_1 = 17000 \text{ cm}^{-1}$ (długość fali $\lambda_1 = 588 \text{ nm}$),
- liczbie falowej $\sigma_2 = 23000 \text{ cm}^{-1}$ (długość fali $\lambda_2 = 435 \text{ nm}$),
- liczbie falowej $\sigma_3 = 26500 \text{ cm}^{-1}$ (długość fali $\lambda_3 = 377 \text{ nm}$).



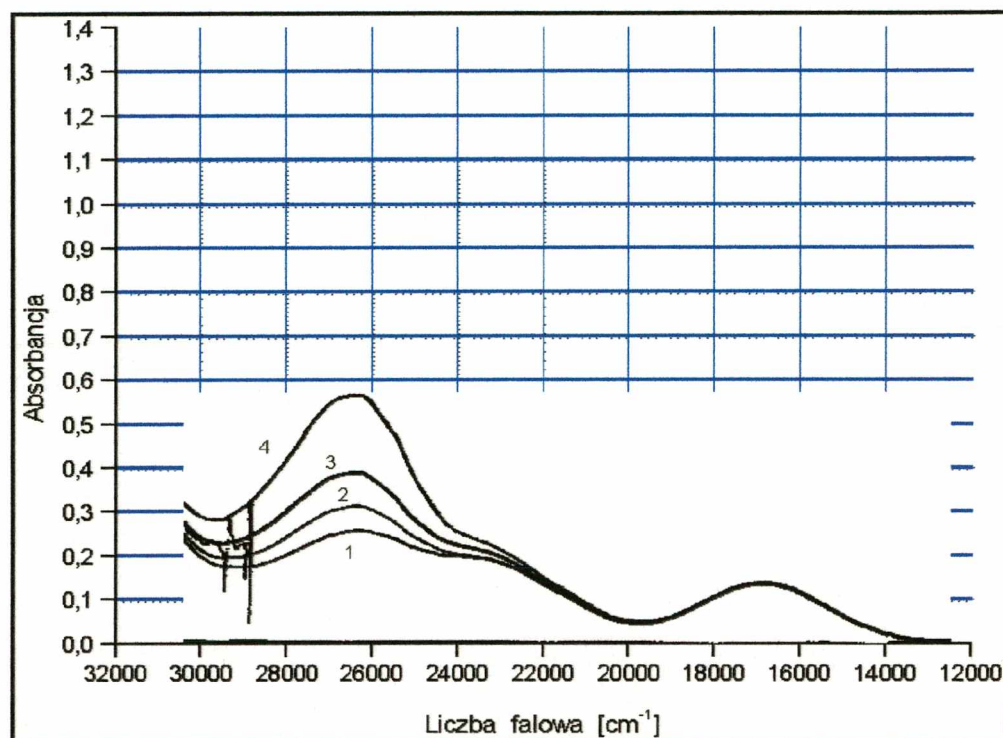
Rys. 31. Elektronowe widmo absorpcyjne roztworu hydroksochromianu(III) sodu (roztwór wzorcowy 1) o $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol / dm}^3$; 1-świeżo przygotowany; 2-po 21 h; 3-po 45 h; 4-po 144 h starzenia



Rys. 32. Elektronowe widmo absorpcyjne roztworu hydroksochromianu(III) sodu z dodatkiem 0,05 M NaCl (roztwór wzorcowy 2) o $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol / dm}^3$; 1-świeżo przygotowany; 2-po 21 h; 3-po 45 h; 4-po 144 h starzenia



Rys. 33. Elektronowe widmo absorpcyjne roztworu hydroksochromianu(III) sodu z dodatkiem 0,05 M Na₂SO₄ (roztwór wzorcowy 3) o $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol / dm}^3$; 1-świeżo przygotowany; 2-po 21 h; 3-po 45 h; 4-po 144 h starzenia



Rys. 34. Elektronowe widmo absorpcyjne roztworu hydroksochromianu(III) sodu z dodatkiem 0,05 M NaNO_3 (roztwór wzorcowy 4) o $c_{\text{Cr(III)}} = 5,075 \text{ mmol} / \text{dm}^3$; 1-świeżo przygotowany; 2-po 21 h; 3-po 45 h; 4-po 144 h starzenia

Obliczone dla poszczególnych charakterystycznych pasm, obecnych w widmach roztworów wzorcowych, wartości molowych współczynników absorpcji (ϵ) zamieszczono w tabeli 25.

Tabela 25. Zależność molowych współczynników absorpcji trzech charakterystycznych pasm widm UV-VIS roztworów wzorcowych hydroksochromianu(III) sodu od rodzaju dodanego anionu i czasu starzenia roztworu

Nr roztw. wzorc.	Roztwory wzorcowe											
	świeżo przygotowane			po 21 h starzenia			po 45 h starzenia			po 144 h starzenia		
	ε [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]											
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3	λ_1	λ_2	λ_3
1	26,6	38,4	49,3	26,6	39,4	59,1	26,6	39,4	72,9	26,6	43,3	110,3
2	29,6	43,4	54,2	27,6	41,4	63,0	27,6	43,4	74,9	29,6	49,3	118,2
3	27,6	41,4	53,2	27,6	41,4	63,0	27,6	41,4	74,9	27,6	45,3	110,3
4	27,6	39,4	51,2	27,6	39,4	62,1	27,6	43,4	77,9	27,6	47,3	113,4
$\overline{\varepsilon}$	27,9	40,7	52,0	27,4	40,4	61,8	27,4	41,9	75,2	27,9	46,3	113,0
s.d.	± 1,3	± 2,2	± 2,2	± 0,5	± 1,2	± 1,8	± 0,5	± 1,9	± 2,1	± 1,3	± 2,6	± 3,7

Na podstawie analizy widm roztworów wzorcowych hydroksochromianu(III) sodu (rys. 31 ÷ 34) oraz obliczonych wartości ε (tab. 25) można stwierdzić, że w granicach błędu doświadczalnego i czułości spektrofotometru Specord, żadne z tych pasm nie jest wrażliwe na zmiany składu roztworu spowodowane dodatkiem różnych soli sodu. Ponadto, intensywność pasma położonego przy 588 nm nie zależy również od czasu starzenia roztworu. Czas starzenia roztworu jest jedynym czynnikiem, który wpływa na intensywność pasm położonych przy 435 i 377 nm, jednak wzrost intensywności pasma przy 435 nm jest bardzo mały w porównaniu z wyraźnymi zmianami pasma przy 377 nm. Intensywność tych pasm, mierzona wartością średnią molowego współczynnika absorpcji ($\bar{\varepsilon}$), wzrasta liniowo z czasem starzenia (t) roztworów, a mianowicie:

$$\lambda_2: \quad \bar{\varepsilon}_{435} = 40,1 + 0,042 t; \quad R^2 = 0,9511; \quad \text{s.d.} = 0,6; \quad F = 59,3 \quad (121)$$

$$\lambda_3: \quad \bar{\varepsilon}_{377} = 53,5 + 0,419 t; \quad R^2 = 0,9921; \quad \text{s.d.} = 2,4; \quad F = 378 \quad (122)$$

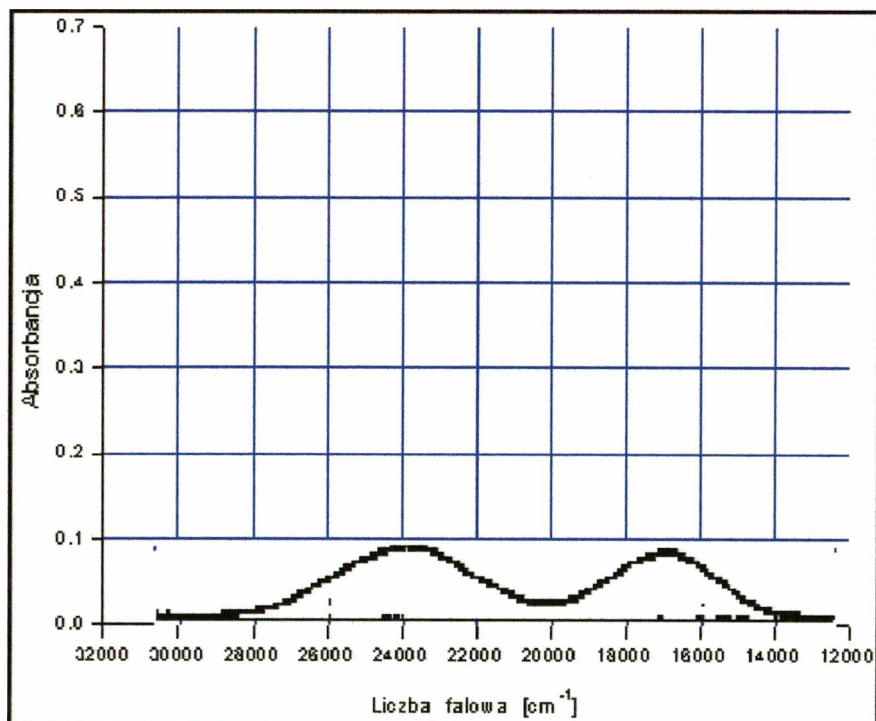
Przyjmując, że w 0,76 M roztworach wodorotlenku sodu ($\text{pH} > 13$) dominującą formą chromu(III) są aniony heksahydroksochromianowe(III) [40] o strukturze oktaedrycznej można założyć, że w wyniku starzenia roztworu następuje obniżenie symetrii dominującego kompleksu Cr(III), o czym może świadczyć wzrost intensywności pasm przy 435 i 377 nm. Jak już napisano, ich intensywność oraz obliczone wartości ε wzrastają niemal jednakowo w trakcie starzenia każdego z roztworów wzorcowych, niezależnie od rodzaju anionu dodanej soli sodu. Można zatem przypuszczać, że obniżenie symetrii oktaedrycznego kompleksu heksahydroksochromianu(III) nie ma żadnego związku z anionami tych soli i jest spowodowane tym, że podczas starzenia roztworu, w wyniku powolnej wymiany ligandów, w miejsce koordynacyjnie związanych grup hydroksylowych w heksahydroksochromianie(III), wchodzi kolejne cząsteczki wody, tworząc odpowiednie kompleksy hydroksoakwachromianowe(III). Końcowym produktem wymiany grup hydroksylowych na cząsteczki wody jest pojawienie się osadu wodorotlenku chromu(III), co stwierdzono po upływie około 2 tygodni. Ewentualnie inną przyczyną obniżenia symetrii kompleksów Cr(III) może być ich polimeryzacja podczas starzenia badanych roztworów zasadowych. Autorzy prac [33,34] podają, że w roztworach kwaśnych wraz ze stopniem spolimeryzowania kationowych hydroksoakwakompleksów Cr(III) rosną nieznacznie molowe współczynniki absorpcji pasm przy około 420 i 580 nm. Należy jednak dodać, że w widmach roztworów tych kompleksów nie występuje pasmo przy 377 nm [33,34].

Elektronowe widma absorpcyjne roztworów wzorcowych hydroksochromianu(III) sodu (rys. 31 ÷ 34) porównano z widmami następujących roztworów wodnych:

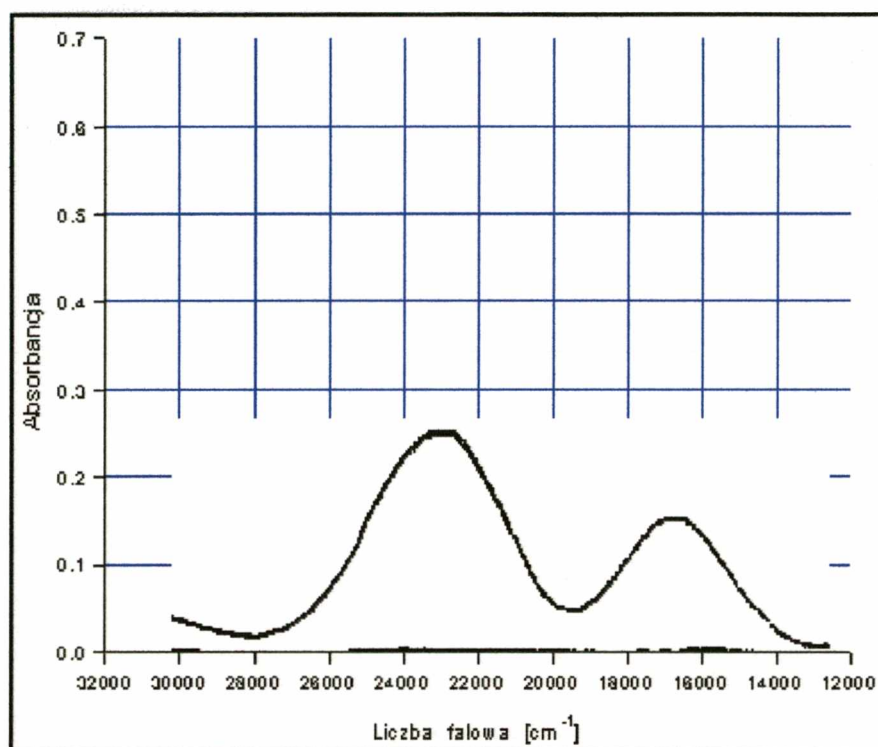
- świeżo przygotowanego, około 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ (bez dodatku NaOH) o barwie fioletowej, (rys. 35),
- około 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,5 M NaOH , o barwie zielonej, starzonego 0,5 h, tj. początkowej fazy wodnej w II układzie ekstrakcyjnym (tabela 17) oraz w układzie ekstrakcyjnym z dodanym chlorkiem sodu (tabela 21), (rys. 36),
- około 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,5 M NaOH , o barwie zielonej, starzonego 100 h, tj. początkowej fazy wodnej stosowanej w niektórych badaniach z BDDMA-Br, (rys. 37),
- około 0,005 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,1 M NaOH , o barwie zielonej, starzonego 3 h, tj. początkowej fazy wodnej w III układzie ekstrakcyjnym (tabela 17), (rys. 38).

W widmach UV-VIS zasadowych roztworów chromu(III), przedstawionych na rys. 36 ÷ 38, podobnie jak w widmie roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ (rys. 35), widoczne są tylko dwa charakterystyczne pasma położone przy:

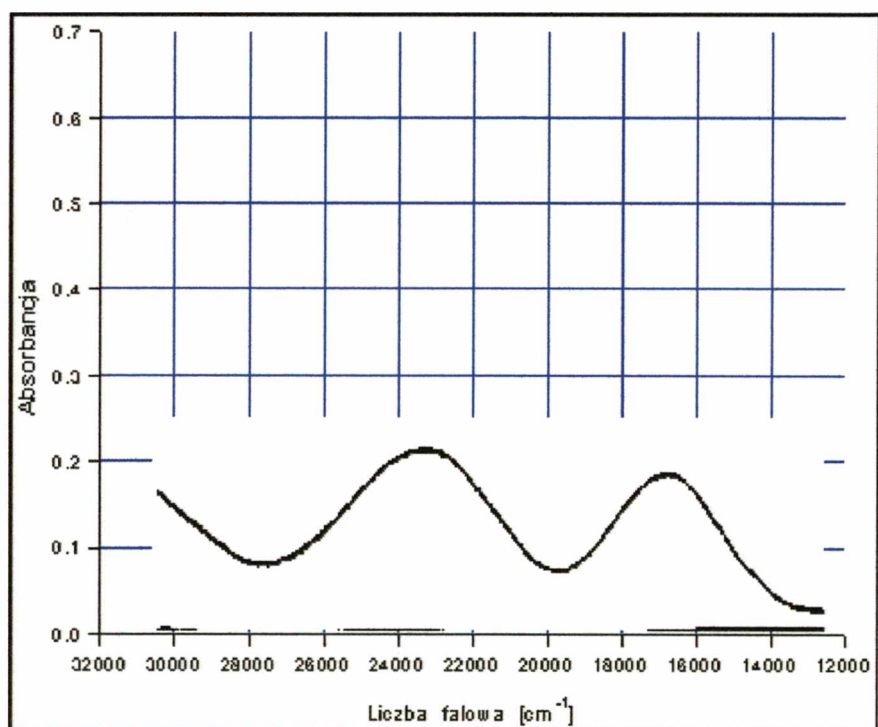
- liczbie falowej $\sigma_1 = 17000 \text{ cm}^{-1}$ (długość fali $\lambda_1 = 588 \text{ nm}$),
- liczbie falowej $\sigma_2 = 23000 \text{ cm}^{-1}$ (długość fali $\lambda_2 = 435 \text{ nm}$).



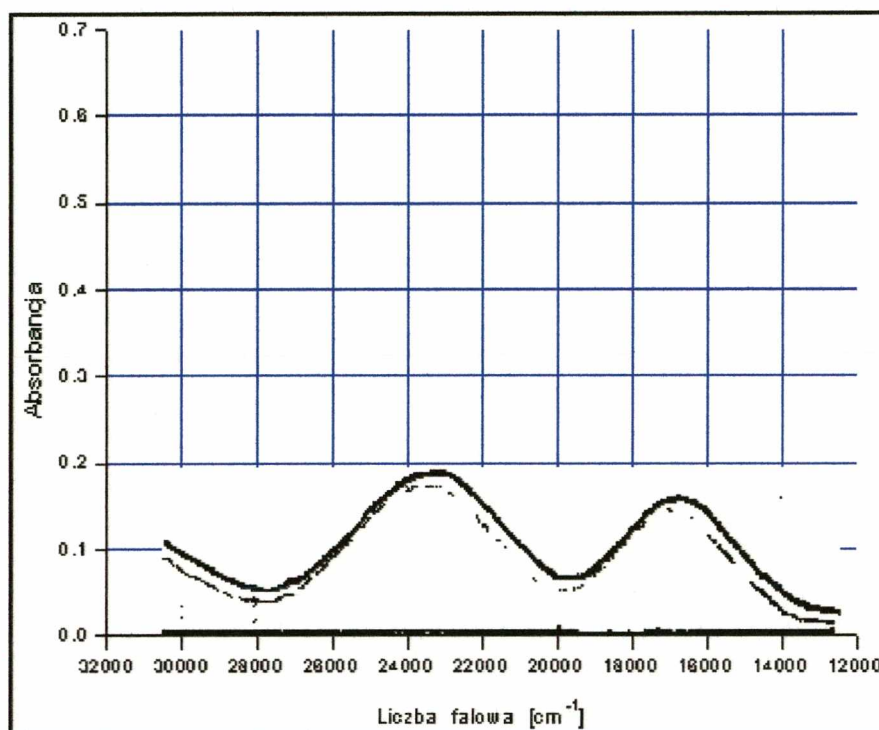
Rys. 35. Elektronowe widmo absorpcyjne 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ o barwie fioletowej, świeżo przygotowanego



Rys. 36. Elektronowe widmo absorpcyjne 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,5 M NaOH.
Widmo wykonane po 0,5 h starzenia roztworu



Rys. 37. Elektronowe widmo absorpcyjne 0,006 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,5 M NaOH.
Widmo wykonane po 100 h starzenia roztworu



Rys. 38. Elektronowe widmo absorpcyjne 0,005 M roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ w 0,1 M NaOH. Widmo wykonane po 3 h starzenia roztworu

Zatem, istotną różnicą w stosunku do widm roztworów wzorcowych hydrokschromianu(III) sodu jest to, że w widmach badanych, zasadowych roztworów chromu(III) nie występuje pasmo położone przy 377 nm. Fakt ten może, między innymi, wynikać z różnego sposobu przygotowania roztworów wzorcowych hydrokschromianu(III) sodu i badanych roztworów zasadowych Cr(III) (p. 4. 1. 3. 1).

Pasma absorpcyjne w widmie świeżo przygotowanego roztworu $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ o barwie fioletowej (rys. 35), w którym dominują kompleksy heksaakwachromowe(III) [30,31], są położone przy 588 i 417 nm, a ich intensywność jest mniejsza od intensywności pasm (588 i 435 nm) widm roztworów zasadowych Cr(III). Fakt ten jest zgodny z danymi literaturowymi [28,32], które podają, że zmiana intensywności poszczególnych pasm, a także niewielka zmiana ich położenia jest spowodowana wymianą koordynacyjnie związanych cząsteczek wody w kompleksie heksaakwachromu(III) na inne ligandy, co powoduje obniżenie symetrii kompleksu, a tym samym zwiększenie intensywności pasm.

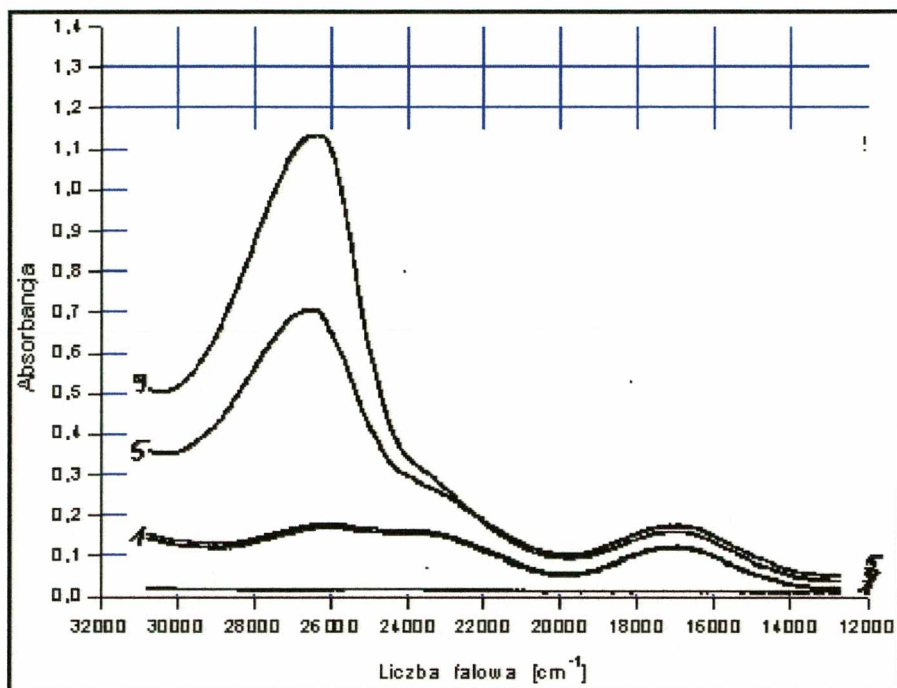
Obliczone dla poszczególnych pasm widm UV-VIS badanych roztworów (rys. 35 ÷ 38), molowe współczynniki absorpcji zamieszczono w tabeli 26.

Tabela 26. Molowe współczynniki absorpcji i położenie pasm charakterystycznych w widmie roztworu zawierającego kompleks heksaakwachromu(III) oraz widmach zasadowych roztworów Cr(III) stosowanych jako początkowe fazy wodne w badanych układach ekstrakcyjnych

Rodzaj fotometrowanego roztworu	ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹]		
	$\lambda_1 = 588$ nm	$\lambda_2 = 435$ nm	$\lambda_2 = 417$ nm
0,006 M Cr(III), świeżo przygotowany z KCr(SO ₄) ₂	15,0	–	15,8
0,006 M Cr(III) w 0,5 M NaOH, starzony 0,5 h, przygotowany z KCr(SO ₄) ₂	24,2	40,8	–
0,006 M Cr(III) w 0,5 M NaOH, starzony 100 h, przygotowany z KCr(SO ₄) ₂	30,0	35,8	–
0,005 M Cr(III) w 0,1 M NaOH, starzony 3 h, przygotowany z KCr(SO ₄) ₂	29,3	34,3	–

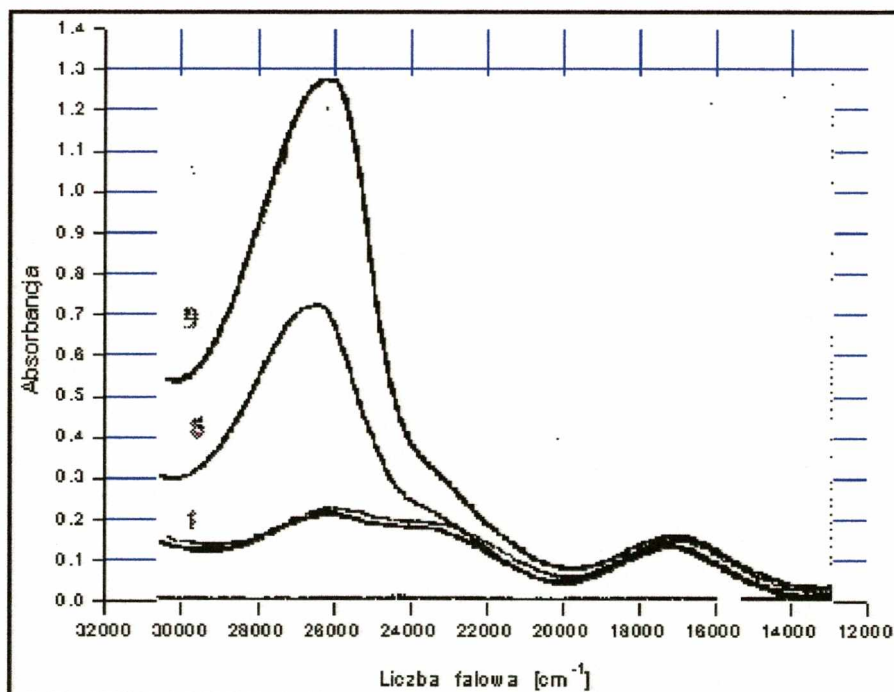
Z danych w tabeli 26 widać, że wartości molowych współczynników absorpcji obydwu pasm charakterystycznych dla widm roztworów zasadowych Cr(III) są wyższe od odpowiadających im wartości ϵ pasm widma roztworu zawierającego heksaakwakompleks chromu(III). W przypadku roztworów zasadowych chromu(III), zmianę wartości ϵ można zauważyć tylko pomiędzy roztworem świeżo przygotowanym (widmo wykonane po 0,5 h od momentu przygotowania roztworu) a roztworami starzonymi 3 i 100 h. Wartości molowych współczynników absorpcji obydwu charakterystycznych pasm w widmach roztworów starzonych 3 i 100 h, są w przybliżeniu takie same i nie zależą od początkowego stężenia NaOH. Zatem, można przypuszczać, że po około 3 h starzenia roztworu, niezależnie od początkowego stężenia NaOH, pomiędzy kompleksami obecnymi w roztworach zasadowych Cr(III) ustala się już stan równowagi.

Na rysunkach 39 ÷ 42 przedstawiono elektronowe widma absorpcyjne niektórych równowagowych faz organicznych otrzymanych podczas badań układów ekstrakcyjnych scharakteryzowanych w tabelach 16 i 17 (p. 5. 1. 2. 1.). W tabeli 27 zamieszczono wartości molowych współczynników absorpcji obliczone dla poszczególnych pasm występujących w widmach równowagowych faz organicznych.



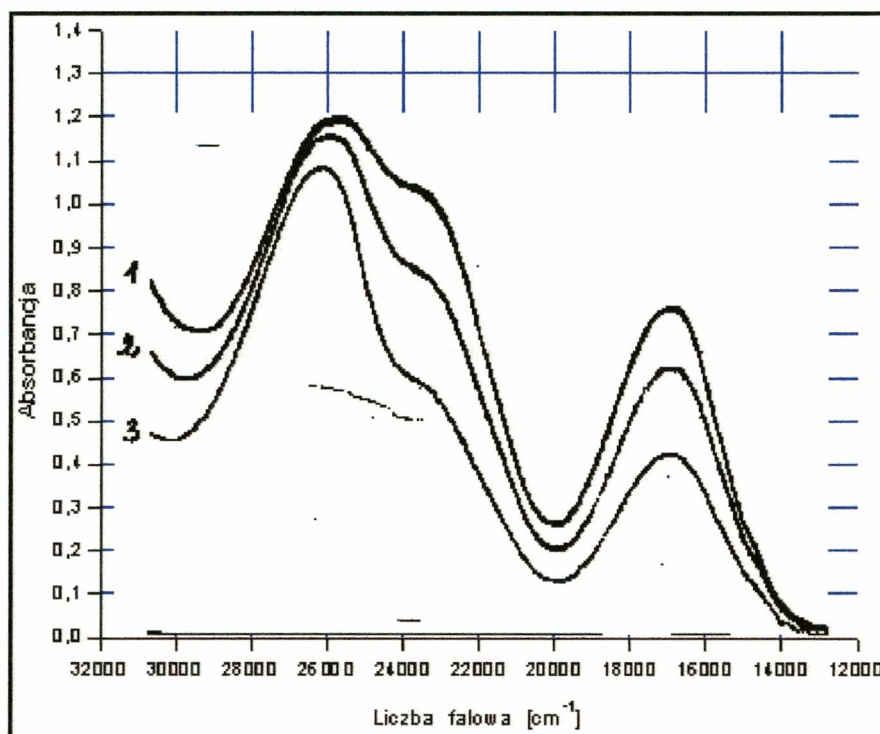
Rys. 39. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz organicznych 1, 5 i 9 w II układzie ekstrakcyjnym zawierające: 1 - 3,94 mmol/dm³; 5 - 4,78 mmol/dm³; 9 - 4,70 mmol/dm³ Cr(III).

Fazy organiczne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z około 0,005 M roztworu w 0,5 M NaOH roztworami Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu o początkowych stężeniach ekstrahenta: 1 - 10,13 mmol/dm³; 5 - 49,98 mmol/dm³; 9 - 100,10 mmol/dm³.

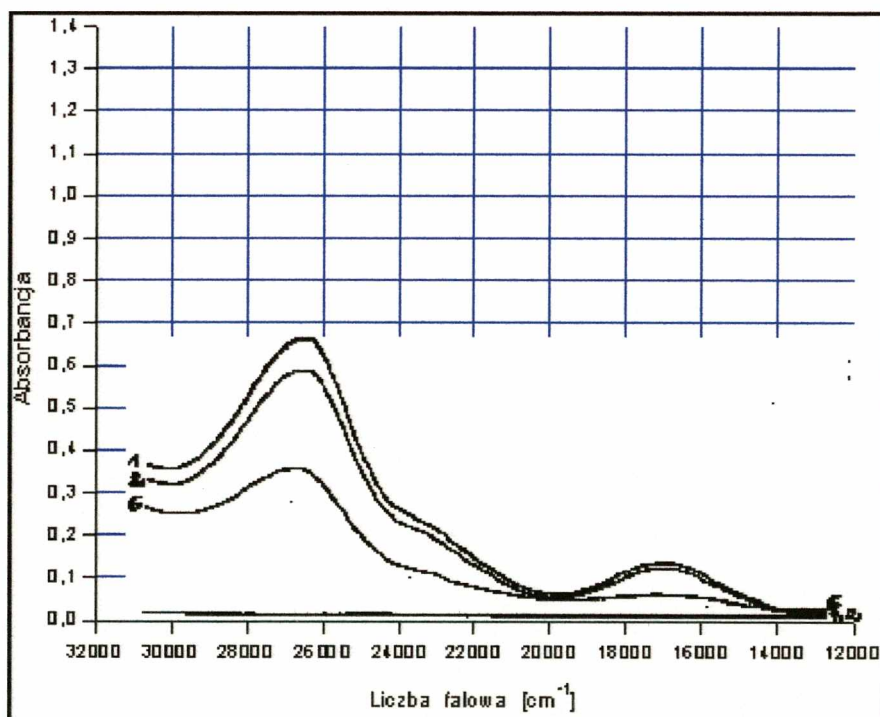


Rys. 40. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz organicznych 1, 5 i 9 w III układzie ekstrakcyjnym zawierające: 1 - 4,95 mmol/dm³; 5 - 4,95 mmol/dm³; 9 - 4,95 mmol/dm³ Cr(III).

Fazy organiczne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z około 0,005 M roztworu w 0,1 M NaOH roztworami Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu o początkowych stężeniach ekstrahenta: 1 - 10,13 mmol/dm³; 5 - 50,02 mmol/dm³; 9 - 100,08 mmol/dm³.



Rys. 41. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz organicznych nr 2 w IV, V i VI układzie, zawierające: 1 - 29,74 mmol/dm³; 2 - 24,66 mmol/dm³; 3 - 17,80 mmol/dm³ Cr(III). Fazy organiczne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z około 0,03 M roztworów w: 1 - 0,3 M; 2 - 0,4 M; 3 - 0,5 M NaOH około 0,02 M roztworami Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu



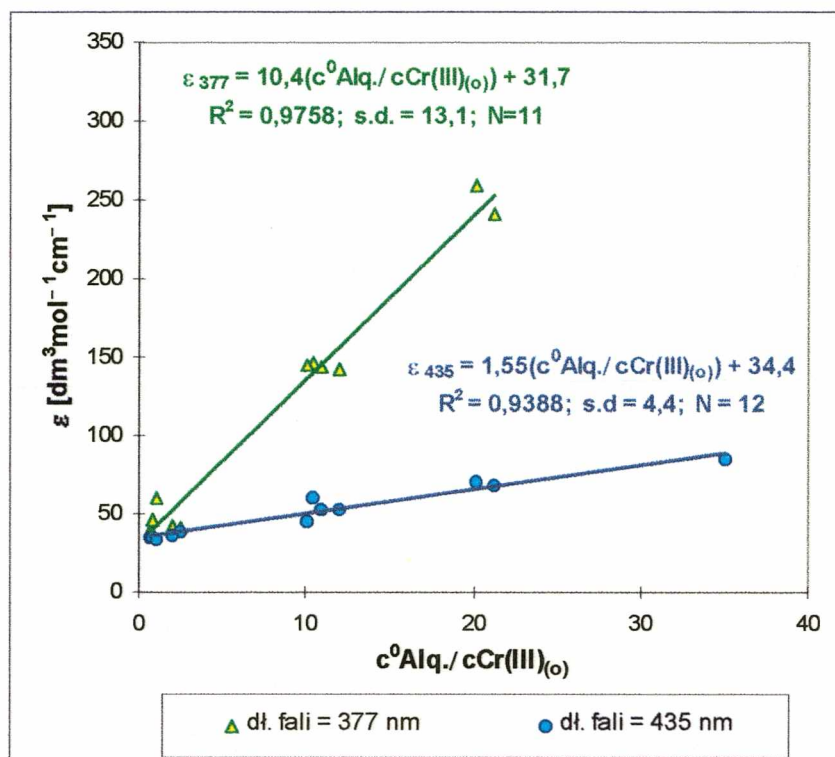
Rys. 42. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz organicznych 1, 2 i 6 w układzie z dodanym NaCl, zawierające: 1 - 4,58 mmol/dm³; 2 - 4,16 mmol/dm³; 6 - 1,43 mmol/dm³ Cr(III). Fazy organiczne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z ok. 0,005 M roztworu w 0,5 M NaOH z dodatkiem: 1 - 0,0 M; 2 - 0,01 M; 6 - 0,05 M NaCl. Ekstrahent - ok. 0,05 M roztwór Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu

Tabela 27. Wartości molowych współczynników absorpcji pasm charakterystycznych dla widm UV-VIS równowagowych faz organicznych otrzymanych w badanych układach ekstrakcji Cr(III)

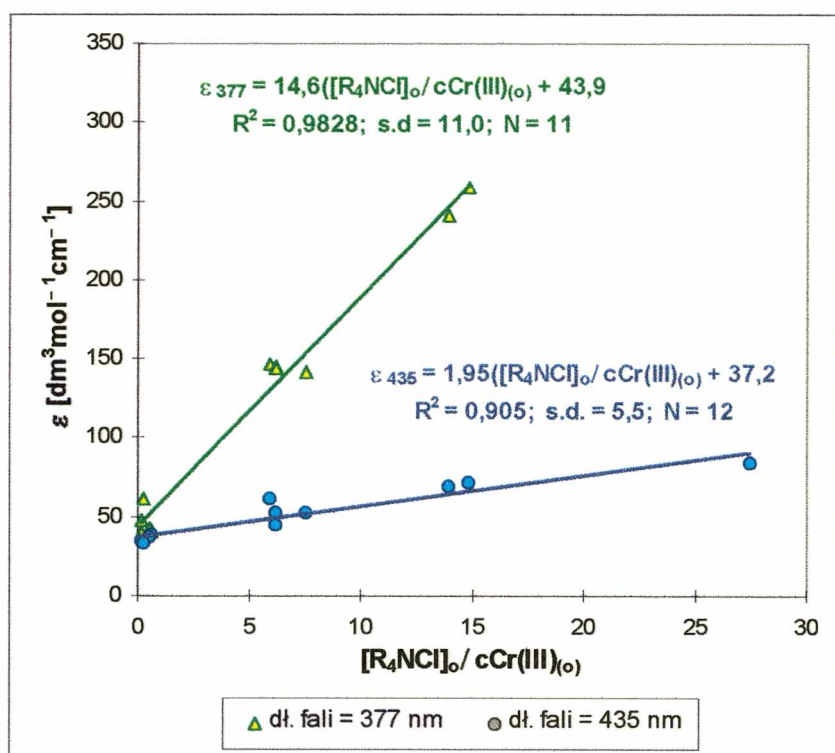
Symbol układu ekstr.	Nr punktu dośw. (fazy org.)	$c_{Alq.}^0$	c_{NaOH}^0	$c_{Cr(III),(o)}$	ϵ [$dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$]			Nr rys. widma UV-VIS
		mmol/dm ³			λ_1	λ_2	λ_3	
II	1.	10,13	496	3,94	29,2	38,0	40,6	39
	5.	49,98		4,78	35,6	60,7	146,5	
	9.	100,10		4,70	33,0	68,2	240,7	
III	1.	10,13	100	4,95	26,3	36,4	42,4	40
	5.	50,02		4,95	26,3	44,4	145,4	
	9.	100,08		4,95	30,3	70,7	258,5	
IV	2.	20,02	304	29,74	25,6	34,6	39,7	41
V	2.	20,02	402	24,66	25,1	34,1	46,6	
VI	2.	20,02	500	17,80	23,6	33,7	60,7	
Tab.21	1.	50,08	508	4,58	29,5	52,4	144,2	42
z dod.	2.			4,16	28,8	52,8	141,7	
Cl	6.			1,43	38,5	84,0	245,1	

Interesującym faktem jest to, że w widmach równowagowych faz organicznych są obecne trzy charakterystyczne pasma położone przy takich samych długościach fal (liczbach falowych), przy których występują pasma w widmach roztworów wzorcowych hydrokschromianu(III) sodu. Pomiedzy wartościami molowych współczynników absorpcji pasm położonych przy 588 nm a stężeniem Cr(III) w fazie organicznej nie ma wyraźnej zależności, ponieważ za wyjątkiem układu ekstrakcyjnego, w którym do początkowych faz wodnych dodawano chlorek sodu, wartość średnia ϵ dla tego pasma wynosi $29,9 \pm 3,2 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$. Jeśli wziąć pod uwagę również układ z dodanym NaCl, to wartość średnia molowego współczynnika absorpcji dla pasma przy 588 nm jest równa $30,8 \pm 4,1 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$. Natomiast współczynniki absorpcji obliczone dla pasm przy 435 i 377 nm zmieniają się znacznie i pozornie nie zależą od stężenia Cr(III) w fazie organicznej. W widmach wszystkich równowagowych faz organicznych największą intensywność ma pasmo przy 377 nm. W przypadku II i III układu ekstrakcyjnego intensywność tego pasma (rys. 39, 40) oraz wartości ϵ (tab. 27) rosną wraz ze wzrostem początkowego stężenia Aliquat 336 w fazie organicznej. W układzie, w którym do początkowych faz wodnych dodawano NaCl, początkowe stężenie Aliquat 336 wynosi około 0,05 M, tj. od-

powiada początkowemu stężeniu ekstrahenta w fazach organicznych punktów doświadczalnych nr 5 w II i III układzie ekstrakcyjnym. Można również zauważyć, że molowe współczynniki absorpcji pasm położonych przy 377 nm w widmach faz organicznych tych punktów doświadczalnych, mają zbliżone wartości. W układach ekstrakcyjnych IV ÷ VI widma UV-VIS wykonano dla równowagowych faz organicznych tych punktów doświadczalnych, dla których zachodzi relacja $c_{\text{Cr(III)}}^0 > c_{\text{Alq.}}^0$, a początkowe stężenie Aliquat 336 jest jednakowe i wynosi około 0,02 M. W tym przypadku obliczone wartości ϵ dla pasma położonego przy 377 nm rosną wraz ze wzrostem początkowego stężenia NaOH w fazach wodnych i wraz ze zmniejszaniem się równowagowego stężenia Cr(III) w fazach organicznych, a ponadto są znacznie niższe niż dla punktów doświadczalnych 5 i 9 w II i III układzie oraz wszystkich punktów w układzie z dodanym NaCl. Niższe wartości molowych współczynników absorpcji, mogą świadczyć o tym, że w fazach organicznych, odpowiadających punktom doświadczalnym nr 2 w układach ekstrakcyjnych IV ÷ VI, występują kompleksy Cr(III) o wyższej prawdopodobnie symetrii niż w pozostałych wymienionych przypadkach. Z wcześniejszych ustaleń (p. 5. 1. 2. 5.) wynika, że w omawianych fazach organicznych układów IV ÷ VI, tworzą się kompleksy wielordzeniowe chromu(III). Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia, wydawało się, że trudno jest ustalić regułę, według której zmienia się intensywność i molowe współczynniki absorpcji charakterystycznych pasm, występujących w widmach równowagowych faz organicznych. Okazało się jednak, że molowe współczynniki absorpcji pasm położonych przy 435 i 377 nm rosną wraz ze wzrostem stosunku stężenia ekstrahenta do równowagowego stężenia chromu(III) w fazie organicznej ($c_{\text{Cr(III)}_{(o)}}$). Odpowiednie zależności pokazano na rys. 43 i 44. W przypadku pasma położonego przy 588 nm wspomniana zależność jest spełniana bardzo słabo. Dodatkowo, można również przypuszczać, że w równowagowych fazach organicznych po oddzieleniu od faz wodnych, stan równowagi nie zostaje „zamrożony” i nadal przebiegają procesy wymiany ligandów w kompleksach chromu(III), w których mogą brać udział obecne także w fazie organicznej aniony siarczanowe, chlorkowe oraz cząsteczki wody. Prezentowane widma równowagowych faz organicznych wykonywano po około kilkudziesięciu godzinach od momentu oddzielenia faz, organicznej od wodnej.

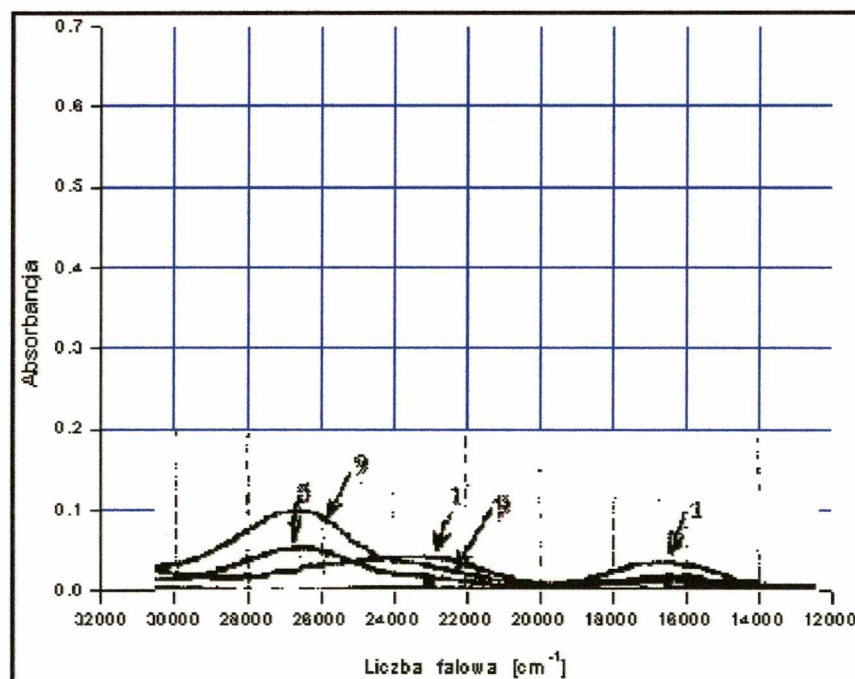


Rys. 43. Wykres zależności molowego współczynnika absorpcji pasm przy 435 i 377 nm widm UV-VIS równowagowych faz organicznych od stosunku początkowego stężenia Aliquat 336 do równowagowego stężenia chromu(III) w tych fazach

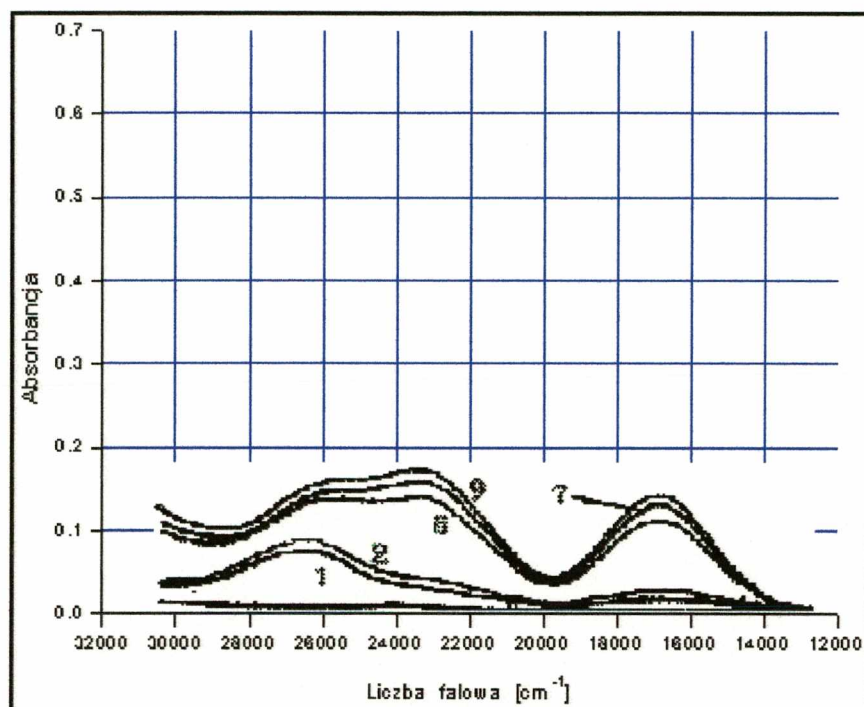


Rys. 44. Wykres zależności molowego współczynnika absorpcji pasm przy 435 i 377 nm widm UV-VIS równowagowych faz organicznych od stosunku równowagowych stężeń Aliquat 336 do chromu(III) w tych fazach

Fakt, że w widmach początkowych faz wodnych (rys.36 ÷ 38) nie występują pasma przy 377 nm można prawdopodobnie wytłumaczyć tym, że obecne w nich aniony hydroksochromianowe(III) mogą być we wzajemnej równowadze z innymi kompleksami chromu(III), np.: siarczanohydroksochromianowymi(III). W wyniku tego stężenie anionów hydroksochromianowych(III) jest na tyle małe, że pasmo przy 377 nm jest przesłaniane przez pasmo przy 435 nm. W procesie ekstrakcji anionów tetrahydroksochromianowych do fazy organicznej wydzielane są również aniony siarczanowe i hydroksylowe, a zatem równowaga pomiędzy różnymi kompleksami Cr(III) w fazie wodnej zostaje zakłócona i w widmach równowagowych faz wodnych są już obecne pasma przy 377 nm. Jako przykład, na rys. 45 i 46 przedstawiono elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz wodnych otrzymanych II układzie ekstrakcyjnym oraz w układzie z dodanym chlorkiem sodu. Pomimo małej intensywności wszystkich pasm, pasmo przy 377 nm jest wyraźnie widoczne. Jest ono obecne również w widmach równowagowych faz wodnych, nawet wtedy, gdy procent ekstrakcji chromu(III) był już bardzo mały (rys. 46, widmo 6, 7 i 9 równowagowej fazy wodnej w układzie ekstrakcyjnym z dodanym chlorkiem sodu).



Rys. 45. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz wodnych 1, 5 i 9 w II układzie ekstrakcyjnym zawierające: 1 - 1,28 mmol/dm³; 5 - 0,45 mmol/dm³; 9 - 0,53 mmol/dm³ Cr(III). Fazy wodne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z około 0,005 M roztworu w 0,5 M NaOH roztworami Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu o początkowych stężeniach ekstrahenta: 1 - 10,13 mmol/dm³; 5 - 49,98 mmol/dm³; 9 - 100,10 mmol/dm³



Rys. 46. Elektronowe widma absorpcyjne równowagowych faz wodnych 1, 2, 6, 7 i 9 w układzie z dodanym NaCl, zawierające: 1 - 0,49 mmol/dm³; 2 - 0,90 mmol/dm³; 6 - 3,64 mmol/dm³; 7 - 4,36 mmol/dm³; 9 - 4,88 mmol/dm³ Cr(III). Fazy organiczne otrzymano w wyniku ekstrakcji Cr(III) z ok. 0,005 M roztworu w 0,5 M NaOH około 0,05 M roztworem Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1% n-dekanolu

Podsumowując można stwierdzić, że dokładna interpretacja elektronowych widm absorpcyjnych, szczególnie równowagowych faz organicznych otrzymanych w ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych czwartorzędowymi solami amoniowymi, wymaga dalszych pogłębionych badań, które wykraczają poza zakres tej pracy.

5. 1. 4. Odzysk chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej metodą ekstrakcji z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br jako ekstrahentów

Ustalono dla roztworów modelowych, optymalne warunki ekstrakcji Cr(III) (p. 5.1.1.) zastosowano do odzysku chromu ze zużytej kąpieli garbującej o następującym składzie:

- około 6 % NaCl,
- 0,9 % H₂SO₄,
- 7 % Chromalu (preparat do garbowania skór - Cr₂(OH)₂(SO₄) · Na₂SO₄).

W kąpieli tej oznaczono pH (3,1) oraz stężenie Cr(III), które wynosiło 5,11 g/dm³ (0,098 M). Zużyta kąpiel rozcieńczono dwudziestokrotnie i zalkalizowano wodorotlenkiem sodu, tak aby jego stężenie wynosiło 0,1 M. Do ekstrakcji Cr(III) zastosowano roztwory ekstrahentów wymienione w tabeli 28.

Tabela 28. Wydajność ekstrakcji chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br

Ekstrahent	%E
0,05 M roztwór Aliquat 336 w n-heptanie z dodatkiem 1 %(v/v) n-dekanolu	99,42
0,05 M roztwór BDDMA-Br w benzenie z dodatkiem 3 %(v/v) n-dekanolu	99,46

Wyniki zamieszczone w tabeli 28 dowodzą, że w optymalnych warunkach (faza wodna świeżo przygotowana w 0,1 M NaOH) odzysk chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej przekracza wartość 99 %, niezależnie od rodzaju zastosowanego ekstrahenta.

Zaprezentowany sposób odzysku chromu(III) jest przedmiotem zgłoszenia patentowego zarejestrowanego w Urzędzie Patentowym RP [139].

5. 2. Ekstrakcja związków chromu(VI)

5. 2. 1. Równowagi podziału N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny (TDPNO) w układach rozcieńczalnik organiczny - roztwory $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$

Warunkowe stężeniowe stałe podziału i protonowania TDPNO (L) wyznaczono w następujących układach ekstrakcyjnych:

E) 0,1 M TDPNO - toluen - 0,5 M mieszanina $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$,

F) 0,1 M TDPNO - toluen + n-heptan (3+1, v/v) - 0,5 M mieszanina $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$.

Podczas kontaktowania roztworu TDPNO w rozpuszczalniku organicznym z wodnymi roztworami $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$ ustalają się następujące równowagi:

$$L_{(a)} = L_{(o)}; \quad K_{\text{DR/L}} \quad (123)$$

$$L_{(a)} + H_{(a)}^+ = LH_{(a)}^+; \quad K_H \text{ lub } K_a = K_H^{-1} \quad (124)$$

$$L_{(o)} + H_{(a)}^+ + HSO_4^-(a) = L \cdot H_2SO_4(o); \quad K_{\text{ex/H}_2\text{SO}_4} \quad (125)$$

Stałym równowag powyższych reakcji odpowiadają wyrażenia:

$$\text{stała podziału:} \quad K_{\text{DR/L}} = \frac{[L]_o}{[L]_a} \quad (126)$$

$$\text{stała protonowania:} \quad K_H = \frac{[LH^+]_a}{[L]_a \cdot [H^+]_a} \quad (127)$$

$$\text{stała ekstrakcji kwasu siarkowego:} \quad K_{\text{ex/H}_2\text{SO}_4} = \frac{[L \cdot H_2SO_4]_o}{[L]_o \cdot [H^+]_a \cdot [HSO_4^-]_a} \quad (128)$$

Jeżeli objętości obydwu faz, organicznej i wodnej, są jednakowe, wówczas bilans poszczególnych form ekstrahenta w układzie ilustrują zależności:

$$c_{L(o)}^0 = [L]_a + [LH^+]_a + [L]_o + [L \cdot H_2SO_4]_o \quad (129)$$

$$[L \cdot H_2SO_4]_o = c_{H_2SO_4(o)} \quad (130)$$

$$c_{L(a)} = [L]_a + [LH^+]_a \quad (131)$$

$$[L]_o = c_{L(o)}^0 - c_{H_2SO_4(o)} - c_{L(a)} \quad (132)$$

w których:

$c_{L(o)}^0$ - początkowe stężenie TDPNO w fazie organicznej, mol/dm³,

$c_{L(a)}$ - całkowite równowagowe stężenie TDPNO w fazie wodnej, mol/dm³,

$[L]$ - z indeksami a i o oznacza równowagowe stężenie wolnego TDPNO, odpowiednio w fazie wodnej i organicznej, mol/dm³,

$c_{H_2SO_4(o)}$ - równowagowe stężenie kwasu siarkowego związanego z TDPNO w fazie organicznej, mol/dm³,

$[LH^+]_a$ - równowagowe stężenie protonowanego TDPNO w fazie wodnej, mol/dm³.

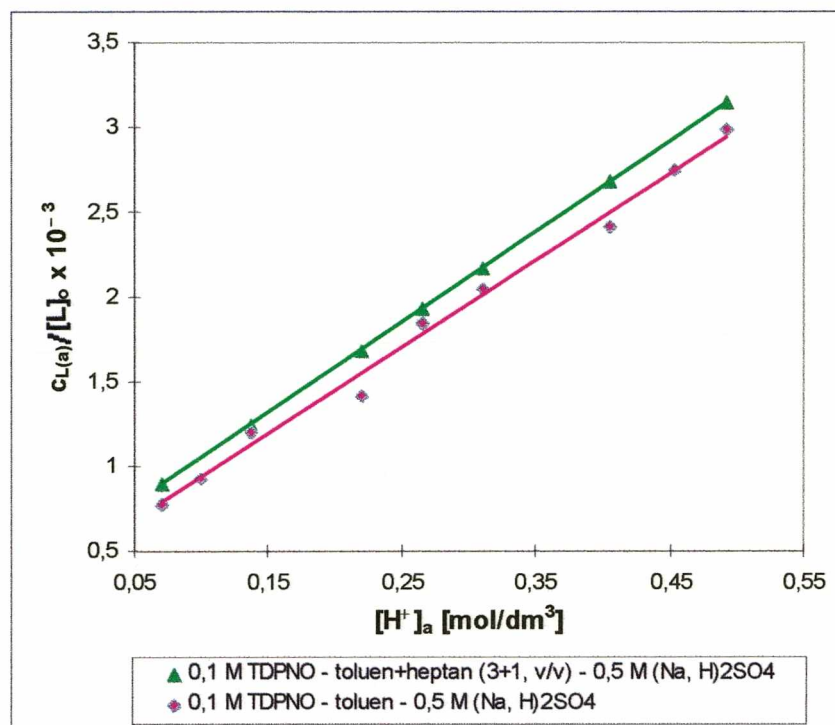
Na podstawie bilansu masy różnych form ekstrahenta (129) ÷ (132) w układzie ekstrakcyjnym w stanie równowagi oraz równań (126), (127) na stałe podziału i protonowania, po odpowiednim ich przekształceniu, otrzymano następujące wyrażenie:

$$c_{L(a)} = K_{DR/L}^{-1} [L]_o + K_H K_{DR/L}^{-1} [L]_o [H^+]_a \quad (133)$$

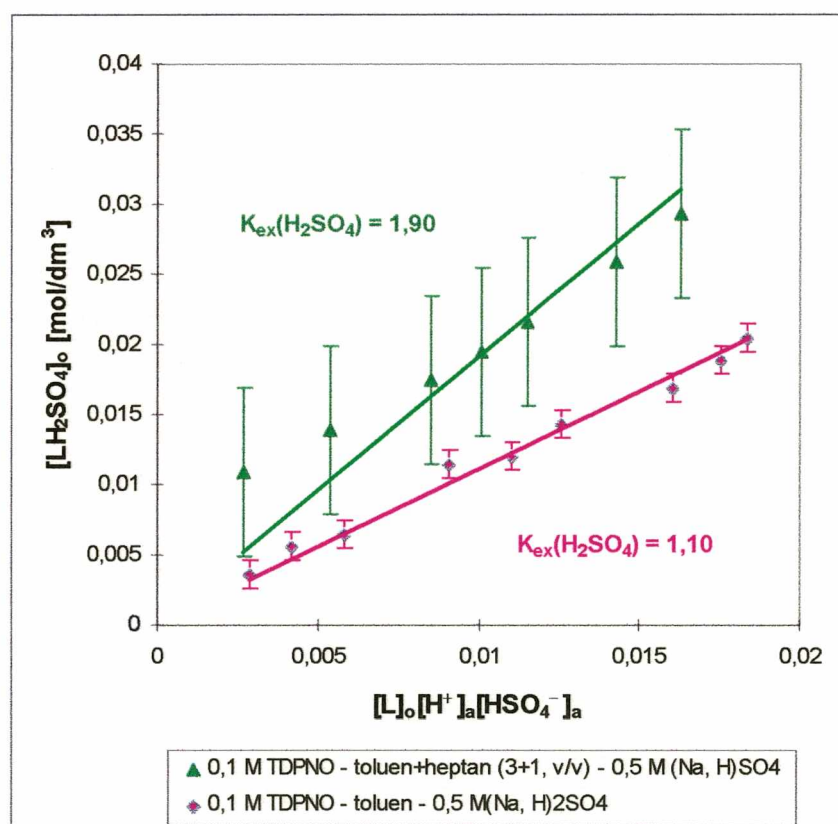
We wszystkich wykonanych badaniach oznaczano równowagowe stężenie TDPNO i jonów wodorowych w fazach wodnych oraz równowagowe stężenie kwasu siarkowego w fazach organicznych. Początkowe stężenie TDPNO w fazie organicznej było znane. Metodą najmniejszych kwadratów stosując analizę regresji nieliniowej danych doświadczalnych otrzymanych w układach ekstrakcyjnych **E** i **F**, z zależności (133) wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe podziału i protonowania TDPNO w tych układach.

Wykresy zależności $c_{L(a)} / [L]_o = f([H^+]_a)$ dla układów ekstrakcyjnych **E** i **F** zilustrowano na rys. 47, natomiast wartości wyznaczonych stałych podziału i protonowania N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny oraz ich ocenę statystyczną zamieszczono w tabeli 29.

Na podstawie danych doświadczalnych otrzymanych w układach ekstrakcyjnych **E** i **F** z równania (128) wyznaczono również warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji kwasu siarkowego N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny). Do wyznaczenia tych stałych zastosowano metodę graficzną przedstawioną na rys. 48. Na wymienionym rysunku pokazano również słupki błędów zmiennej zależnej równe wartości jednego odchylenia standardowego (s.d.) dla układu ekstrakcyjnego z toluenem oraz równe wartości 2 s.d. dla układu z mieszaniną toluen + n-heptan (3+1).



Rys. 47. Wykresy zależności $c_{L(a)}/[L]_0 = f([H^+]_a)$ dla równowag podziału TDPNO w badanych układach ekstrakcyjnych E i F



Rys. 48. Metoda graficzna wyznaczania warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji kwasu siarkowego N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylopiirydyny) w badanych układach ekstrakcyjnych E i F

Wartości wyznaczonych stałych ekstrakcji kwasu siarkowego oraz ich ocenę statystyczną zamieszczono w tabeli 29.

Tabela 29. Warunkowe stężeniowe stałe podziału, protonowania i ekstrakcji kwasu siarkowego TDPNO oraz ich ocena statystyczna

Rodzaj układu ekstrakcyjnego	$K_{DR/L} \pm \text{s.d.}$	$K_H \pm \text{s.d.}$	$K_{ex/H_2SO_4} \pm \text{s.d.}$
toluen - 0,5 M (Na,H) ₂ SO ₄	2350 ± 30	12,0 ± 0,1	1,10 ± 0,02
toluen + n-heptan (3+1, v/v) - 0,5 M (Na,H) ₂ SO ₄	2180 ± 20	12,0 ± 0,1	1,90 ± 0,11

Znaczne wartości warunkowych stężeniowych stałych podziału TDPNO świadczą o tym, że jest to ekstrahent silnie hydrofobowy, natomiast wartość jego stałej protonowania ($pK_a = 1,08$) wskazuje, że jest on słabszą zasadą niż protonowane N-tlenki niektórych innych alkilopochodnych jednopodstawionej pirydyny, np.: 4-metylopirydyny ($pK_a = 1,29$), 4-butylopirydyny ($pK_a = 1,16$) i 2-etylopirydyny ($pK_a = 1,19$), których wartości pK_a podano w p. 2. 4., w tabeli 5.

Wyznaczone dla obydwu układów ekstrakcyjnych E i F, stałe podziału TDPNO porównano ze stałymi podziału N-tlenków tri-(n-oktylo)aminy, pirydyny, chinoliny i ich różnych pochodnych w układach ekstrakcyjnych rozpuszczalnik organiczny - woda (p. 2. 4, tabela 6). Porównania wymienionych stałych podziału dokonano stosując model efektów rozpuszczalnikowych Kamleta-Tafta, opisany w p. 2. 5. Podobnie, jak w przypadku korelacji (64), uzyskanej dla stałych podziału N-tlenków tri-(n-oktylo)aminy i zasad heterocyklicznych (p. 2. 4., tabela 6), w obliczeniach wykorzystano parametry właściwości rozcieńczalników podane w tabeli 7 (p. 2. 5.). Jedynie dla mieszaniny toluen + n-heptan (3+1, v/v), wartości parametrów $\pi^* = 0,42$; $\beta = 0,09$ i $\delta_H^2 = 315,00 \text{ MJm}^{-3}$ ustalono w podobny sposób jak w pracach [140,141] dla mieszanin benzen + n-heptan i toluen + oktan, zakładając, że parametry te są funkcją składu mieszaniny. Na podstawie korelacji (64) oszacowano wartości $\log K_{DR/L}$ dla TDPNO w układach ekstrakcyjnych toluen/woda oraz toluen + n-heptan (3+1)/woda dla siły jonowej $I = 0$ lub 0,10 M. Okazało się, że ich wartości w tych układach wynoszą odpowiednio 3,91 i 3,74 i różnią się od wyznaczonych eksperymentalnie (3,37 i 3,34) w układach z 0,5 M roztworem

(Na,H)₂SO₄ o sile jonowej I = 0,55 M o wartość około jednego s.d. = 0,44 w równaniu (64). Obydwie eksperymentalne wartości log K_{DR/L} TDPNO dodano zatem do danych z tabeli 6 (p. 2. 4.) i stosując model Kamleta-Tafta wyznaczono następującą korelację:

$$\log K_{DR/L} = -(13,83 \pm 1,20) + (6,61 \pm 1,38)\alpha - (11,79 \pm 1,81)\beta + (0,0196 \pm 0,0030)\delta_H^2 + (0,0833 \pm 0,0051)V_x - (1,37 \pm 0,11) \cdot 10^{-4} V_x^2 \quad (134)$$

$$R^2 = 0,9445; \quad \text{s.d.} = 0,44; \quad F = 140; \quad N = 41$$

Wkłady poszczególnych parametrów w korelacji (134) są statystycznie istotne, a obserwowane odchylenia danych doświadczalnych nie przekraczają wartości 3 s.d.. Korelacja (134) potwierdza ogólną regułę, że głównym czynnikiem wpływającym na podział substancji rozpuszczonych w układach ekstrakcyjnych jest ich hydrofobowość. W korelacji (134) nie występuje ujemny wkład parametru π^* , ponieważ został on odrzucony, ze względu na statystycznie nieistotną wartość współczynnika regresji równą $-(5,4 \pm 4,0)$. Jego brak w wyznaczonej korelacji jest prawdopodobnie w pełni kompensowany przez ujemny i znaczny udział parametru β w tym równaniu. Ujemny wkład parametru β można wyjaśnić tym, że pomiędzy cząsteczkami solwującego rozpuszczalnika i cząsteczkami rozpuszczonego N-tlenku działają siły wzajemnego odpychania. Ponadto, znaczny wkład parametru β kompensuje występujący w równaniu (134) udział parametru α . Wkład parametru α charakteryzuje w fazie organicznej wzajemne oddziaływanie donorowo - akceptorowe pomiędzy rozpuszczalnikiem zdolnym do donacji wiązania wodorowego, takim jak, np.: chloroform, a cząsteczkami N-tlenku zdolnymi do akceptacji tego wiązania. W układzie z n-heptanem wkłady obydwu parametrów nie mają żadnego wpływu na wartości stałych podziału N-tlenków, ponieważ wartości α i β dla węglowodorów alifatycznych są równe zero. Natomiast w układzie ekstrakcyjnym, w którym jako rozcieńczalniki są stosowane węglowodory aromatyczne o właściwościach słabo solwujących ($\pi^* = 0,5 - 0,6$; $\alpha = 0$ i $\beta = 0,10 - 0,12$) możliwe jest również, że siły wzajemnego odpychania pomiędzy cząsteczkami N-tlenku i cząsteczkami aromatycznego rozcieńczalnika węglowodorowego działają nie tylko wewnątrz fazy organicznej, ale także na powierzchni międzyfazowej. Przypuszczenie to, potwierdzają wyniki badań wpływu aromatycznych rozcieńczalników na aktywność międzyfazową TDPNO opisane w pracy Wionczyk i wsp. [132].

5. 2. 2. Zdolności ekstrakcyjne N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny względem związków chromu(VI)

Właściwości ekstrakcyjne N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny (TDPNO) względem chromu(VI) badano w układzie ekstrakcyjnym: **chrom(VI) - H₂SO₄ - TDPNO - rozpuszczalnik organiczny** w zależności od następujących zmiennych procesowych:

- czasu kontaktu faz
- składu fazy wodnej i fazy organicznej
- pojemności fazy organicznej (loading capacity).

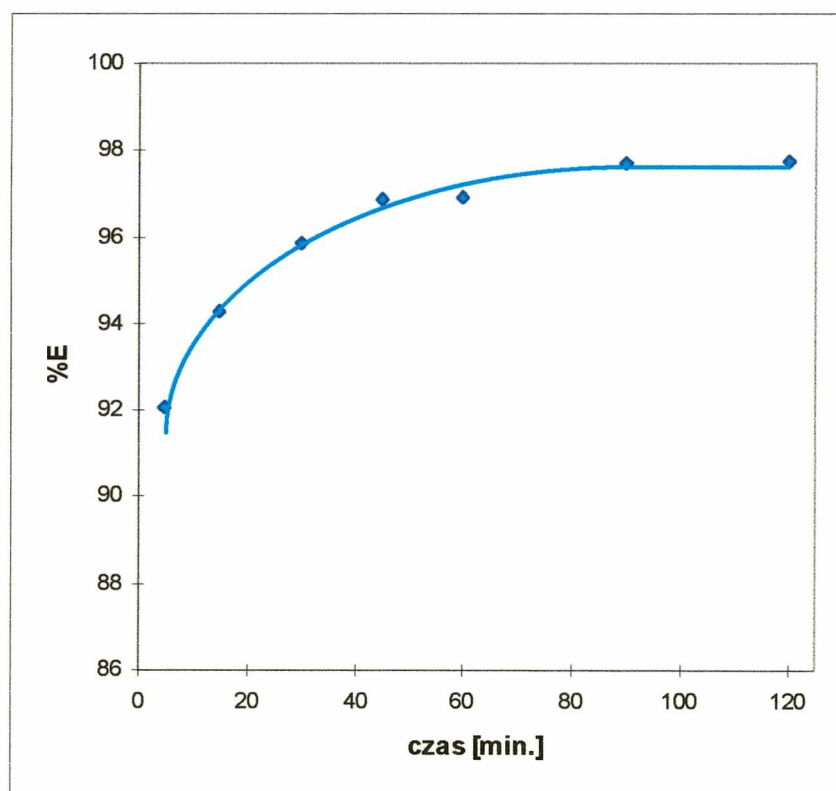
Wpływ składu fazy organicznej na wydajność ekstrakcji (%E) chromu(VI). W badaniach tych chrom(VI) ekstrahowano z roztworów o stężeniu 5,19 mmol/dm³ w około 0,05 M kwasie siarkowym. Jako początkowe fazy organiczne stosowano 0,044 M roztwory TDPNO w ksylenie (mieszanina izomerów), toluenie, benzenie i w mieszaninach benzenu z n-heptanem. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 30.

Tabela 30. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika w fazie organicznej na wydajność ekstrakcji chromu(VI) N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny

Rodzaj rozpuszczalnika	%E
toluen	97,45
ksylen (mieszanina izomerów)	97,47
benzen	95,58
benzen + n-heptan 4 + 1 (v/v)	97,82
benzen + n-heptan 3 + 1 (v/v)	97,95
benzen + n-heptan 2 + 1 (v/v)	98,31
benzen + n-heptan 1 + 1 (v/v)	98,16

Dane z tabeli 30 wskazują, że w zależności od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika wydajność ekstrakcji chromu(VI) zmienia się w zakresie $95,6 \div 98,3$ %. Z tego punktu widzenia, rodzaj rozcieńczalnika w fazie organicznej ma tylko nieznaczny wpływ na wydajność ekstrakcji Cr(VI) z zastosowaniem TDPNO. Toluen i ksylen są nieco lepszymi rozcieńczalnikami niż benzen. Interesujące jest jednak to, że wzrost zawartości n-heptanu w mieszaninie z benzenem powoduje wzrost wydajności ekstrakcji chromu(VI). W dalszych badaniach ekstrakcji Cr(VI) stosowano roztwory TDPNO w toluenie.

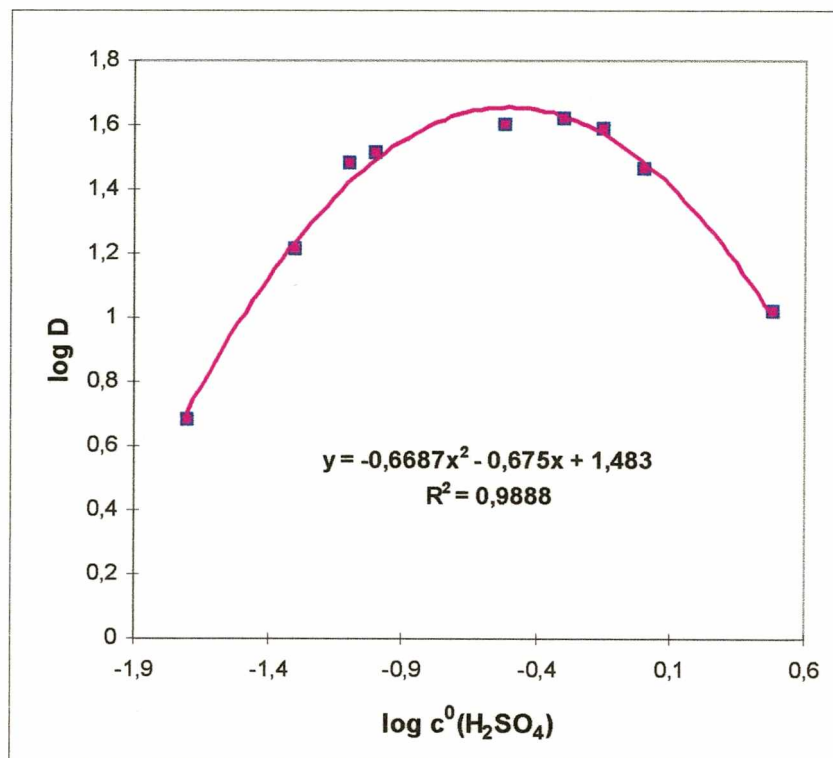
Wpływ czasu kontaktu faz na ekstrakcję chromu(VI). Chrom(VI) ekstrahowano z roztworu o stężeniu $5,19 \text{ mmol/dm}^3$ w około $0,05 \text{ M}$ kwasie siarkowym $0,044 \text{ M}$ roztworem TDPNO w toluenie. Czas ekstrakcji zmieniano w zakresie $5 \div 120$ minut. Otrzymane wyniki zilustrowano na rys. 49.



Rys. 49. Wpływ czasu kontaktu faz na wydajność ekstrakcji chromu(VI) z roztworu kwasu siarkowego z zastosowaniem $0,044 \text{ M}$ TDPNO w toluenie

Wydajność ekstrakcji chromu(VI) roztworem TDPNO w toluenie już po około 5 minutach kontaktu faz przekracza wartość 90 %, a czas około 90 minut jest wystarczający do osiągnięcia stanu równowagi. W związku z tym, dalsze badania ekstrakcji Cr(VI) przeprowadzono stosując stały czas kontaktu faz równy $1,5 \text{ h}$.

Wpływ początkowego stężenia kwasu siarkowego w fazie wodnej na ekstrakcję chromu(VI). Początkowe stężenie kwasu siarkowego w fazach wodnych zmieniano w zakresie $0,02 \div 3,0$ M, natomiast początkowe stężenia Cr(VI) w fazie wodnej i TDPNO w fazie organicznej były stałe i wynosiły odpowiednio $4,89 \text{ mmol/dm}^3$ i $0,044$ M. Otrzymane w tych badaniach wyniki zależności stosunku podziału chromu(VI) od początkowego stężenia kwasu siarkowego, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$, w fazie wodnej, zilustrowano na rys. 50.



Rys. 50. Wykres zależności $\log D = f(\log c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)$ dla ekstrakcji chromu(VI) $0,044$ M roztworem N-tlenku 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny w toluenie

Z rys. 50 widoczne jest, że wydajność ekstrakcji chromu(VI) osiąga maksimum przy początkowym stężeniu kwasu siarkowego w fazie wodnej równym $0,30 \div 0,35$ M. Podobny wpływ stężenia kwasu siarkowego na wydajność ekstrakcji Cr(VI) zaobserwowali autorzy pracy [18], którzy do ekstrakcji chromu(VI) zastosowali roztwory N-tlenku 4-(5'-nonylo)pirydyny w benzenie. Zależność $\log D = f(\log c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0)$ ma kształt paraboli i może być opisana następującym empirycznym równaniem:

$$\log D = -0,67 \left(\log c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 \right)^2 - 0,68 \log c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 + 1,48 \quad (135)$$

$$R^2 = 0,9888;$$

$$s.d. = 0,04$$

$$N = 9$$

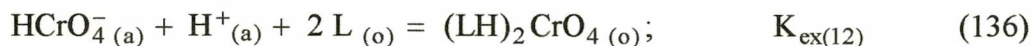
$$F = 278$$

Do dalszych rozważań istotne znaczenie mają równowagi jonowe kwasów chromowych(VI) w roztworach wodnych. Według Sengupty [43] równowagi dysocjacji anionowych form chromu(VI) mogą być wyrażone równaniami reakcji (16) ÷ (19). Wszystkie formy anionowe Cr(VI) pozostają ze sobą we wzajemnej termodynamicznej równowadze, jednak to, która forma jest obecna i dominuje w roztworze zależy od pH i stężenia chromu(VI). Biorąc pod uwagę dane literaturowe [40,43] przedstawioną na rys. 50 krzywą ekstrakcyjną można zinterpretować w następujący sposób:

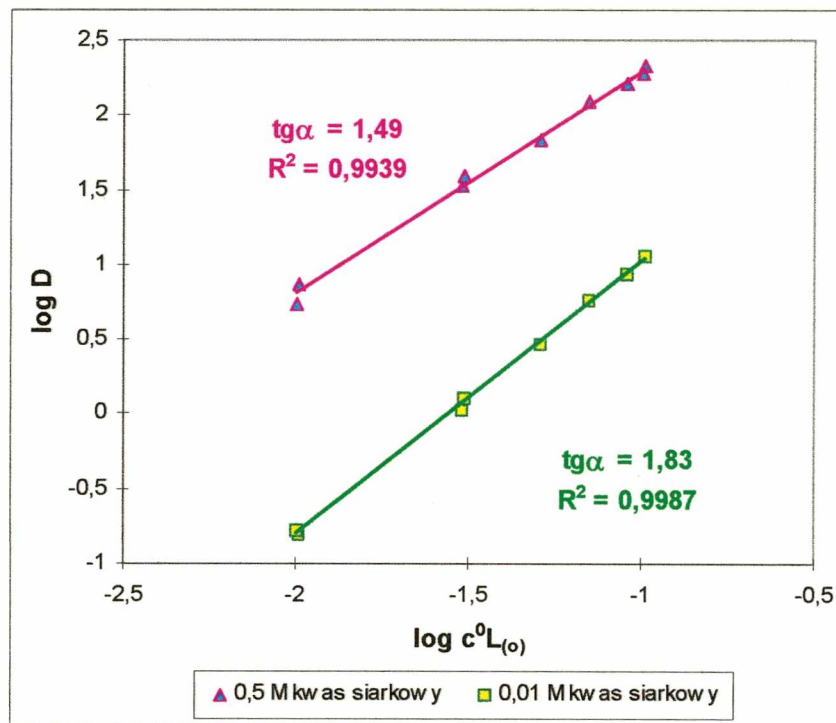
- w zakresie początkowego stężenia kwasu siarkowego 0,02 ÷ 1,0 M w procesie ekstrakcji Cr(VI) do fazy organicznej będą ekstrahowane głównie aniony HCrO_4^- , gdyż według Pourbaix [40] w zakresie pH = 0,9 ÷ 6,4 i przy stężeniu Cr(VI) mniejszym od 0,018 M dominującą formą chromu(VI) w roztworze są jednoujemne oksoaniony chromianowe(VI),
- wtedy, gdy początkowe stężenie kwasu siarkowego jest wyższe od 1,0 M, wydajność ekstrakcji chromu(VI) wyraźnie obniża się, ponieważ zgodnie z danymi Pourbaix [40] w roztworze, którego pH jest mniejsze od 0,9, dominującą formą Cr(VI) są nieekstrahowalne cząsteczki kwasu chromowego(VI) (H_2CrO_4). Ponadto, przyczyną zmniejszania się wydajności ekstrakcji może być to, że przy wyższych stężeniach kwasu siarkowego w fazie wodnej, równowagi reakcji (124) i (125) przesuwają się w kierunku tworzenia protonowanej formy ekstrahenta, co powoduje zwiększenie jego rozpuszczalności w fazie wodnej, a tym samym zmniejszenie stężenia TDPNO w fazie organicznej. Dodatkowo, obecne w roztworach o takim pH, aniony HSO_4^- mogą konkurować w ekstrakcji z anionami HCrO_4^- .

Wpływ początkowego stężenia TDPNO w fazie organicznej na ekstrakcję chromu(VI). Zależność stosunku podziału (D) chromu(VI) od początkowego stężenia ekstrahenta w fazie organicznej zilustrowano na rys. 51. Wyniki te otrzymano ekstrahując chrom(VI) z roztworów o stężeniu 5,21 mmol/dm³ w 0,01 M i w 0,5 M kwasie siarkowym roztworami TDPNO w toluenie o stężeniach zmienianych w zakresie 0,01 ÷ 0,10 M. Obydwie przedstawione na rys. 51 zależności $\log D = f(\log c_{L(0)}^0)$ są liniowe, jednak różnią się nachyleniami. Nachylenie zależności otrzymanej dla 0,01 M kwasu siarkowego jest równe około 2, co może wskazywać, że w skład kompleksu chromu(VI) występującego w fazie organicznej wchodzi dwie cząsteczki TDPNO. Biorąc pod uwagę, że dominującą formą chromu(VI) w roztworze

0,01 M kwasu siarkowego są aniony HCrO_4^- [40], można założyć, że proces ekstrakcji będzie przebiegał zgodnie z następującym równaniem reakcji:

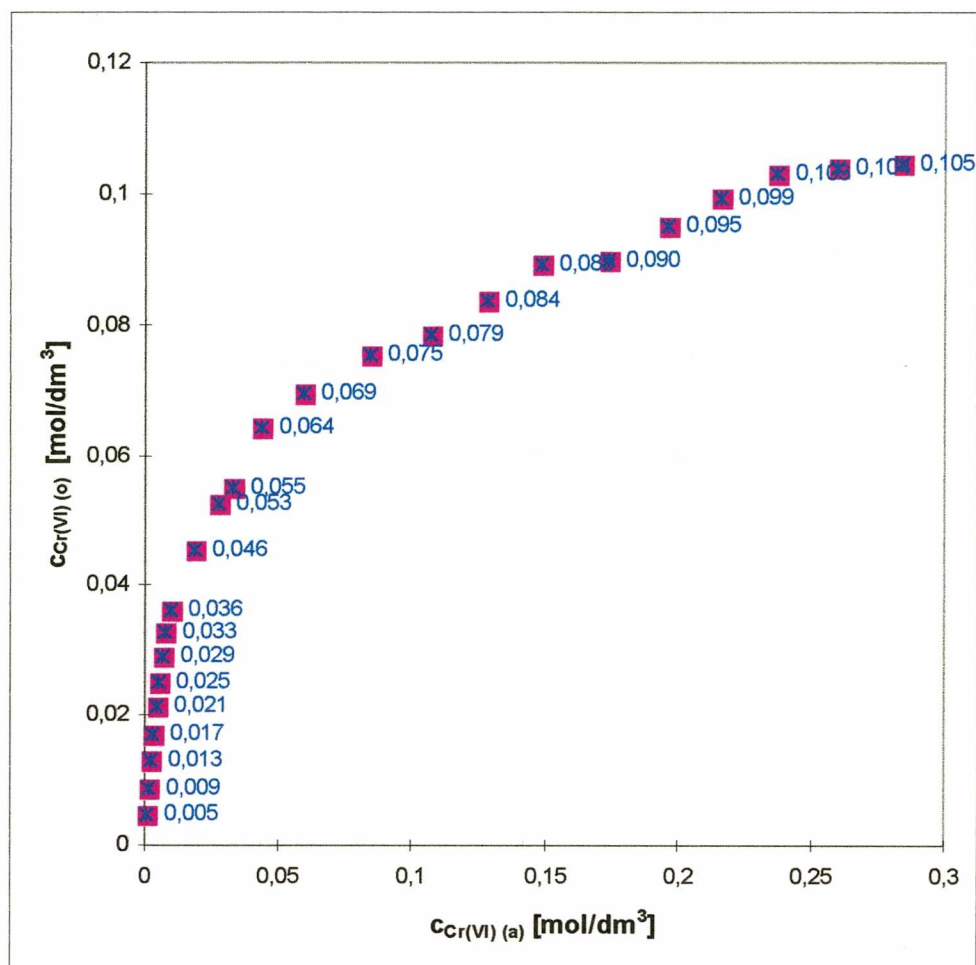


Nachylenie zależności otrzymanej dla 0,5 M kwasu siarkowego jest równe 1,49 i może wskazywać, że w fazie organicznej występują, będące ze sobą we wzajemnej równowadze, dwa rodzaje kompleksów chromu(VI) zawierające jedną lub dwie cząsteczki ekstrahenta. Można zatem przypuszczać, że w przypadku układu z 0,5 M kwasem siarkowym, proces ekstrakcji będzie przebiegał zgodnie z równaniami (136) i (137):



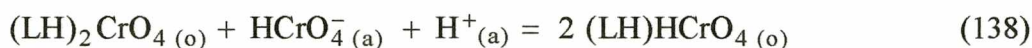
Rys. 51. Wykresy zależności $\log D = f(\log c^0 L(o))$ dla ekstrakcji chromu(VI) z roztworów 0,01 M i 0,5 M kwasu siarkowego, roztworami TDPNO w toluenie o stężeniach w zakresie 0,01 ÷ 0,10 M

Pojemność fazy organicznej. Pojemność fazy organicznej wyznaczono dla 0,100 M roztworu TDPNO w toluenie stosując taki sam sposób postępowania jak podczas wyznaczania pojemności fazy organicznej zawierającej Aliquat 336 (p. 5. 1. 1.). Chrom(VI) ekstrahowano z roztworów o stężeniach 5 ÷ 30 mmol/dm³ w 0,01 M kwasie siarkowym. Otrzymane wyniki zilustrowano na rys. 52.

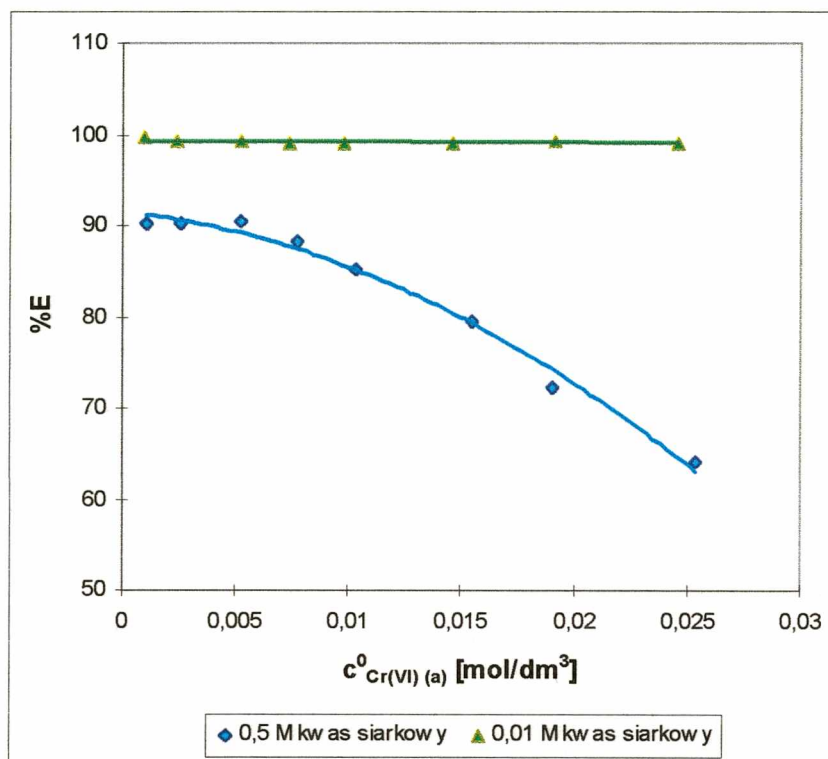


Rys. 52. Pojemność fazy organicznej zawierającej 0,100 M TDPNO w toluenie dla ekstrakcji chromu(VI) z roztworów 0,01 M kwasu siarkowego

Jak można zauważyć, pojemność fazy organicznej zawierającej 0,100 M TDPNO wynosi $0,103 \div 0,105$ M Cr(VI). Wynika z tego, że wartość stosunku stężenia analitycznego chromu(VI) w nasyconej fazie organicznej do początkowego stężenia TDPNO w tej fazie jest praktycznie równa jedności, co odpowiada założonej wcześniej stechiometrii kompleksu utworzonego w fazie organicznej podczas ekstrakcji Cr(VI) z 0,5 M kwasu siarkowego. Jednak badania pojemności fazy organicznej wykonywano ekstrahując chrom(VI) z roztworów 0,01 M kwasu siarkowego, w przypadku których założono, że w fazie organicznej dominują kompleksy Cr(VI) zawierające dwie cząsteczki TDPNO. Fakt ten można prawdopodobnie wytłumaczyć tym, że podczas każdego, kolejnego kontaktu faz, razem z chromem(VI), do układu ekstrakcyjnego dodawana jest nowa porcja kwasu siarkowego. Obecne w fazie organicznej kompleksy utworzone przy niższym stężeniu kwasu siarkowego i zawierające dwie cząsteczki TDPNO, reagują dalej z anionami chromu(VI), dając w nasyconej fazie organicznej kompleksy z jedną cząsteczką ekstrahenta. Proces ten można opisać następującym równaniem reakcji:



Wpływ początkowego stężenia chromu(VI) na wydajność ekstrakcji. W badaniach tych z 0,01 M i 0,5 M kwasu siarkowego ekstrahowano chrom(VI) 0,1 M roztworem TDPNO w toluenie. Początkowe stężenie chromu(VI) w fazach wodnych zmieniano w zakresie $1 \div 25 \text{ mmol/dm}^3$. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 53.



Rys. 53. Zależność wydajności ekstrakcji od początkowego stężenia chromu(VI) ekstrahowanego z 0,01 M i 0,5 M kwasu siarkowego 0,1 M roztworem TDPNO w toluenie

Wyniki zilustrowane na rys. 53 wskazują, że ekstrakcja chromu(VI) z 0,5 M kwasu siarkowego jest praktycznie ilościowa i nie zależy od początkowego stężenia metalu w całym badanym zakresie. W przypadku, gdy chrom(VI) jest ekstrahowany z 0,01 M kwasu siarkowego, wydajność ekstrakcji osiąga maksymalną wartość około 90 % w zakresie początkowego stężenia metalu równego $1 \div 5 \text{ mmol/dm}^3$. Powyżej tego zakresu stężeń wydajność ekstrakcji spada wraz ze wzrostem początkowego stężenia chromu(VI) w fazach wodnych. Fakt ten można wyjaśnić tym, że wzrost stężenia chromu(VI) w tych roztworach powoduje wzrost stężenia dwuujemnych anionów dichromianowych ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) [47]. Jednocześnie, małe stężenie jonów

wodorowych jest prawdopodobnie niewystarczające do utworzenia stabilnej protonowanej formy TDPNO, biorącej udział w procesie ekstrakcji chromu(VI).

Podsumowując, można stwierdzić, że TDPNO jest nowym, silnie hydrofobowym i efektywnym ekstrahentem chromu(VI) z roztworów kwasu siarkowego. W optymalnych warunkach, które są przedmiotem zgłoszenia patentowego [142], wydajność ekstrakcji chromu(VI) N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny przekracza wartość 99 %. Ponadto, korzystną właściwością TDPNO jaka odróżnia go od innych ekstrahentów chromu(VI) o charakterze obojętnym (np.: TBP, TOPO) jest to, że podczas ekstrakcji z roztworów silnie kwaśnych, ekstrahuje on do fazy organicznej, razem z Cr(VI), tylko niewielkie ilości kwasu, o czym świadczą wyznaczone w p. 5. 2. 1. (tab. 29), niskie wartości warunkowych stałych ekstrakcji kwasu siarkowego.

5. 2. 3. Interpretacja równowag ekstrakcji chromu(VI) z roztworów kwasu siarkowego

Jeżeli w układzie ekstrakcyjnym nie ma chromu(VI) i początkowe stężenie TDPNO jest stałe, wówczas równowagowe stężenie wolnego ekstrahenta w fazie organicznej można obliczyć na podstawie równań (126) ÷ (129) i wyznaczonych wartości stałych podziału i protonowania TDPNO oraz ekstrakcji kwasu siarkowego (p. 5. 2. 1.). Po przekształceniu równań (126) ÷ (129) otrzymano następującą zależność:

$$c_{L(o)}^0 = [L]_o \cdot (1 + K_{DR/L}^{-1} + K_{DR/L}^{-1} K_H [H^+]_a + K_{ex/H_2SO_4} [H^+]_a [HSO_4^-]_a) \quad (139)$$

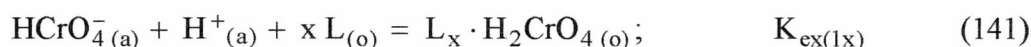
Jeżeli w równaniu (139) wyrażenie w nawiasie oznaczmy jako współczynnik ϕ , który charakteryzuje reakcje uboczne TDPNO, wówczas stężenie wolnego liganda w układzie ekstrakcyjnym nie zawierającym chromu(VI) wyraża wzór:

$$[L]_o = \frac{c_{L(o)}^0}{\phi} \quad (140)$$

Gdy równowagowa faza wodna zawiera 0,01 M kwas siarkowy, wtedy po podstawieniu do równania (139) wartości odpowiednich stałych oraz stężenia $[H^+]_a = 0,01452$ M i $[HSO_4^-]_a = 5,476 \cdot 10^{-3}$ M, wartość współczynnika ϕ wynosi 1,0006. Natomiast wtedy, gdy równowagowa faza wodna zawiera 0,5 M kwas siarkowy, to $[H^+]_a$ i $[HSO_4^-]_a$ są równe odpowiednio: 0,5115 i 0,4885 M. Po podstawieniu tych wartości oraz wartości odpowiednich stałych do

równania (139) otrzymano $\varphi = 1,282$. Wyznaczone wartości współczynnika φ oznaczają, że w przypadku układów ekstrakcyjnych z 0,01 M kwasem siarkowym nie zawierających Cr(VI) można zaniedbać ekstrakcję kwasu siarkowego oraz podział i protonowanie TDPNO i wówczas równowagowe stężenie wolnego ekstrahenta będzie z dobrym przybliżeniem równe jego stężeniu początkowemu w fazie organicznej. Natomiast w układach ekstrakcyjnych z 0,5 M kwasem siarkowym nie można pominąć wpływu reakcji ubocznych TDPNO i wtedy w obliczeniach równowagowego stężenia wolnego liganda w fazie organicznej należy uwzględnić wartość $\varphi = 1,282$.

Przyjmując wcześniejsze założenie (p. 5. 2. 2.), że TDPNO ekstrahuje do fazy organicznej protonowane aniony tetraaksochromianowe(VI), proces ekstrakcji chromu(VI) zarówno z 0,01 M jak i 0,5 M kwasu siarkowego można zilustrować następującym ogólnym równaniem reakcji:



Wyrażenie na stałą równowagi reakcji (141) ma postać:

$$K_{\text{ex}(1x)} = \frac{[\text{L}_x \cdot \text{H}_2\text{CrO}_4]_o}{[\text{HCrO}_4^-]_a \cdot [\text{H}^+]_a \cdot [\text{L}]_o^x} \quad (142)$$

Współczynnik stechiometryczny x w równaniu (141), a tym samym stechiometrię kompleksu Cr(VI) obecnego w fazie organicznej wyznaczono stosując niżej opisany sposób postępowania.

Równowagowe stężenie anionów HCrO_4^- w fazie wodnej obliczano, biorąc pod uwagę wartości stałych dysocjacji anionowych form chromu(VI) podane przez Senguptę [43] oraz bilans stężenia Cr(VI):

$$c_{\text{Cr(VI)}}(a) = [\text{HCrO}_4^-]_a + 2 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_a \quad (143)$$

w którym:

$c_{\text{Cr(VI)}}(a)$ oznacza równowagowe analityczne stężenie Cr(VI) w fazie wodnej, w mol/dm^3 .

Wartość stałej równowagi (K_3) reakcji (18) (p. 2. 1. 2.) wynosi:

$$K_3 = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_a}{[\text{HCrO}_4^-]_a^2} = 33,113 \quad (144)$$

Stąd równowagowe stężenie anionów HCrO_4^- w fazie wodnej w układzie ekstrakcyjnym z 0,01 M kwasem siarkowym obliczano na podstawie oznaczonego analitycznego stężenia Cr(VI) z następującego równania kwadratowego:

$$66,226 z^2 + z - c_{\text{Cr(VI)}(a)} = 0, \quad \text{gdzie } z = [\text{HCrO}_4^-]_a \quad (145)$$

W układzie ekstrakcyjnym z 0,5 M kwasem siarkowym wzięto dodatkowo pod uwagę fakt, że aniony dichromianowe(VI) mogą ulegać protonowaniu, a zatem w obliczeniach równowagowego stężenia anionów HCrO_4^- uwzględniono również wartość tej stałej:

$$K_5 = \frac{[\text{HCr}_2\text{O}_7^-]_a}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_a \cdot [\text{H}^+]_a} = 0,851 \quad (146)$$

Uwzględniając wyrażenia (143), (144) i (146) uzyskano następujące równanie:

$$(2K_3 + 2K_3K_5[\text{H}^+]_a) z^2 + z - c_{\text{Cr(VI)}(a)} = 0 \quad (147)$$

i po podstawieniu wartości odpowiednich stałych oraz $[\text{H}^+]_a = 0,5115 \text{ M}$ jego postać do obliczania równowagowego stężenia anionów HCrO_4^- w fazie wodnej, w układzie ekstrakcyjnym z 0,5 M kwasem siarkowym jest wyrażona wzorem:

$$95,057 z^2 + z - c_{\text{Cr(VI)}(a)} = 0 \quad (148)$$

W przypadku, gdy w fazie organicznej obecny jest kompleks Cr(VI) o składzie podanym w równaniu (141), wtedy równowagowe stężenie wolnego ekstrahenta należy obliczyć z relacji:

$$[\text{L}]_o = \frac{c_{\text{L(o)}}^0 - x c_{\text{Cr(VI)}(o)}}{\varphi} \quad (149)$$

uwzględniając wartość $\varphi = 1,0$ lub $1,282$, wyznaczoną wcześniej dla odpowiedniego stężenia kwasu siarkowego w układzie.

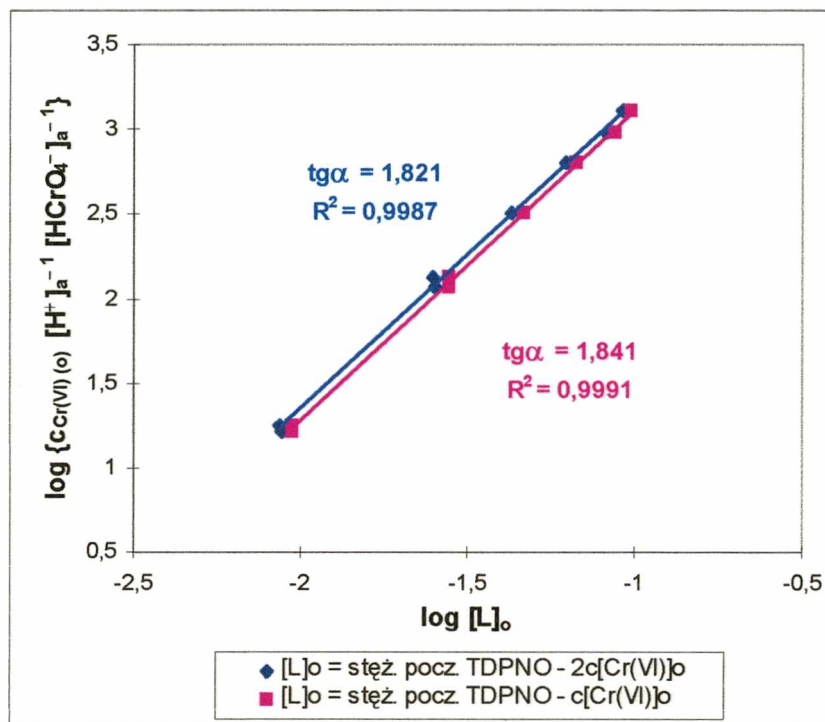
Biorąc pod uwagę nachylenia zależności $\log D = f(\log c_{\text{L(o)}}^0)$ wyznaczone w p. 5. 2. 2. (rys. 51), można założyć, że w badanych układach ekstrakcyjnych z 0,01 i 0,5 M kwasem siarkowym, w fazie organicznej są obecne dwa rodzaje kompleksów Cr(VI) zawierające jedną lub dwie cząsteczki TDPNO. W związku z tym do obliczania stężenia wolnego ekstrahenta przyjęto, że wartość x w równaniu (149) dla każdego z obydwu układów może być równa 1 lub 2.

Do wyznaczenia współczynnika stechiometrycznego x w równaniu reakcji (141) wykorzystano dane doświadczalne otrzymane podczas ekstrakcji Cr(VI) z 0,01 M i 0,5 M kwasu siarkowego roztworami TDPNO w toluenie. W badanych układach zmieniano stężenie początkowe TDPNO w fazie organicznej w zakresie $0,01 \div 0,10 \text{ M}$. Natomiast początkowe stężenie chromu(VI) w fazie wodnej było stałe i wynosiło około 5 mmol/dm^3 . Równowagowe stężenia anionów HCrO_4^- w fazach wodnych obliczano z wzorów (145) i (148). Natomiast równowagowe stężenia wolnego ekstrahenta w fazach organicznych obydwu układów obliczano z wzo-

ru (149), w którym przyjęto wartość x równą zarówno 1 jak i 2. Po przekształceniu wyrażenia (142), w którym przyjęto, że $[L_x \cdot H_2CrO_4]_o = c_{Cr(VI)(o)}$ otrzymano zależność:

$$\log \frac{c_{Cr(VI)(o)}}{[H^+]_a \cdot [HCrO_4^-]_a} = \log K_{ex(1x)} + x \log [L]_o \quad (150)$$

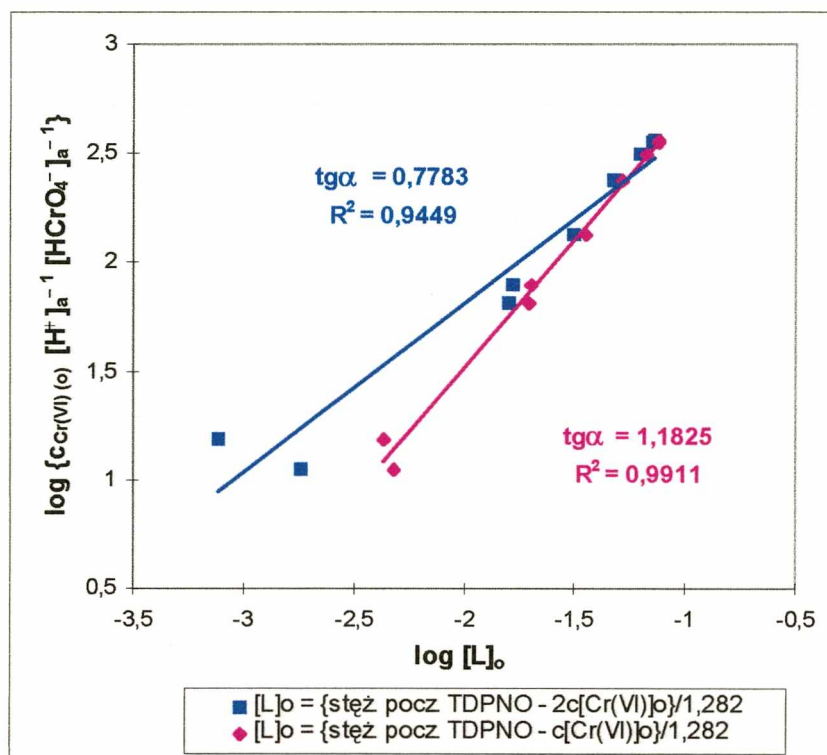
z której wyznaczono metodą graficzną (rys. 54 i 55) współczynnik stechiometryczny x w równaniu (141).



Rys. 54. Metoda graficzna wyznaczania współczynnika stechiometrycznego x w równaniu (141) dla ekstrakcji chromu(VI) z 0,01 M kwasu siarkowego roztworami TDPNO w toluenie

Zilustrowane na rys. 54, dla układu ekstrakcyjnego z 0,01 M kwasem siarkowym, zależności $\log(c_{Cr(VI)(o)} [H^+]_a^{-1} [HCrO_4^-]_a^{-1}) = f(\log [L]_o)$ mają wartości nachyleń bliskie 2, niezależnie od sposobu obliczania równowagowego stężenia wolnego TDPNO w fazie organicznej. Można zatem stwierdzić, że w tym układzie ekstrakcyjnym w fazie organicznej dominują kompleksy Cr(VI) z dwoma cząsteczkami ekstrahenta, a proces ekstrakcji przebiega zgodnie z równaniem (136) (p. 5. 2. 2.). Natomiast w przypadku 0,5 M kwasu siarkowego (rys. 55) nachylenia zależności (150) są bliskie jedności, co wskazuje, że w fazie organicznej dominują kompleksy chromu(VI) z jedną cząsteczką TDPNO i proces ekstrakcji przebiega zgodnie z równaniem (137) (p. 5. 2. 2.). W związku z tym, w dalszych obliczeniach równowagowego

stężenia wolnego ekstrahenta według wzoru (149), przyjmowano $x = 2$ dla układów z 0,01 M kwasem siarkowym i $x = 1$ dla układów z 0,5 M kwasem siarkowym.



Rys. 55. Metoda graficzna wyznaczania współczynnika stechiometrycznego x w równaniu (141) dla ekstrakcji chromu(VI) z 0,5 M kwasu siarkowego roztworami TDPNO w toluenie

Wykorzystując dane doświadczalne przedstawione w tabeli 31 dla układów ekstrakcyjnych z 0,01 M i 0,5 M kwasem siarkowym wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionów $HCrO_4^-$ N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny.

Stałym równowag ekstrakcji, opisanych równaniami (136) i (137), odpowiadają wyrażenia:

- dla układu ekstrakcyjnego z 0,01 M kwasem siarkowym

$$K_{\text{ex}(12)} = \frac{[(LH)_2 CrO_4]_o}{[HCrO_4^-]_a \cdot [H^+]_a \cdot [L]_o^2} \quad \text{gdzie } [(LH)_2 CrO_4]_o = c_{\text{Cr(VI)}(o)} \quad (151)$$

- dla układu ekstrakcyjnego z 0,5 M kwasem siarkowym

$$K_{\text{ex}(11)} = \frac{[(LH)HCrO_4]_o}{[HCrO_4^-]_a \cdot [H^+]_a \cdot [L]_o} \quad \text{gdzie } [(LH)HCrO_4]_o = c_{\text{Cr(VI)}(o)} \quad (152)$$

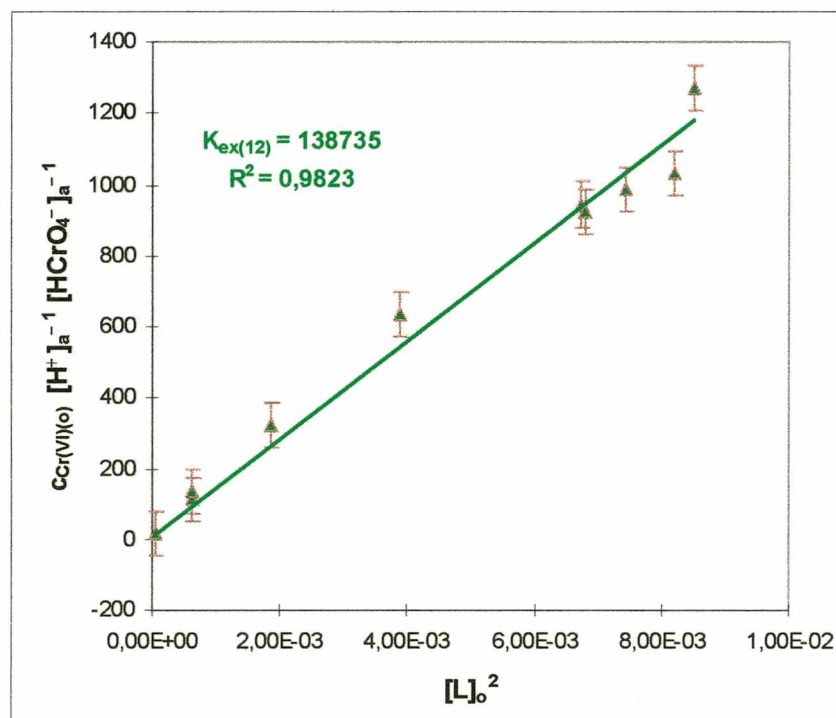
Tabela 31. Dane doświadczalne dla ekstrakcji chromu(VI) w układach ekstrakcyjnych z 0,01 M i 0,5 M kwasem siarkowym

$c_{L(o)}^0$	$c_{Cr(VI)(a)}$	$c_{Cr(VI)(o)}$	$[H^+]_a$	$[HCrO_4^-]_a$	$[L]_o$
mmol/dm ³					
0,01 M kwas siarkowy					
10,20	4,515	0,700	11,70	3,638	8,800
30,50	2,551	2,664	10,52	2,224	25,172
50,80	1,339	3,876	9,71	1,238	43,048
71,20	0,778	4,437	9,42	0,742	62,326
91,40	0,548	4,667	9,35	0,529	82,066
101,80	0,431	4,784	8,97	0,419	92,232
10,16	4,234	0,705	11,70	3,447	8,753
30,60	2,200	2,739	10,52	1,949	25,122
100,04	0,499	4,716	9,46	0,484	90,608
100,04	0,917	6,869	8,04	0,867	86,302
100,04	1,530	8,812	6,82	1,400	82,416
0,5 M kwas siarkowy					
10,20	0,620	4,595	511,5	0,587	4,372
30,50	0,154	5,061	"	0,152	19,843
50,80	0,076	5,139	"	0,075	35,617
71,20	0,043	5,172	"	0,043	51,504
91,40	0,033	5,182	"	0,033	67,253
101,80	0,029	5,189	"	0,029	75,358
10,16	0,731	3,904	"	0,686	4,882
30,60	0,115	4,520	"	0,114	20,343
102,15	0,025	4,610	"	0,249	76,084

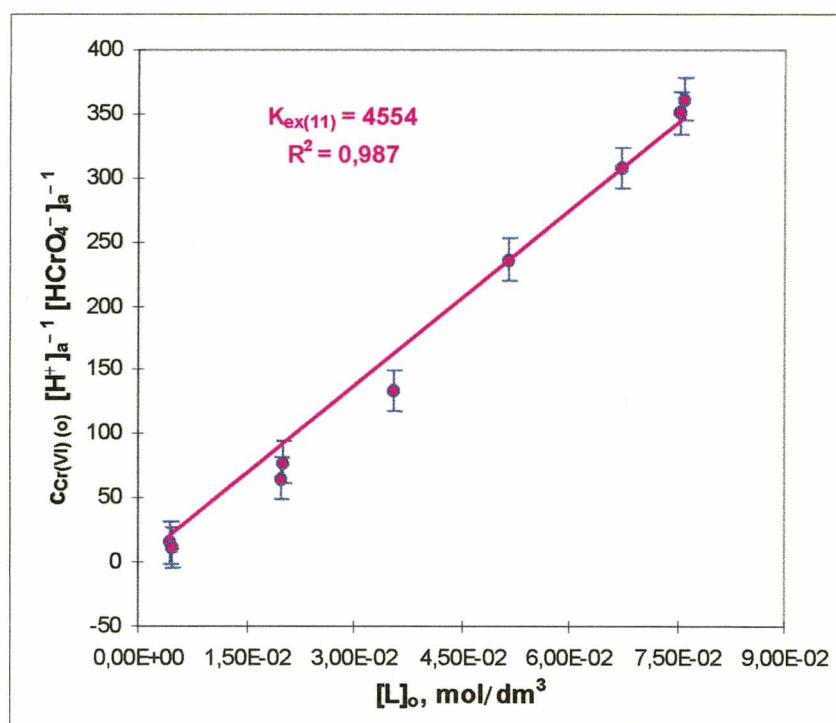
Wartości stałych ekstrakcji $K_{ex(12)}$, $K_{ex(11)}$ wyznaczono metodą graficzną (rys. 56 i 57) odpowiednio z następujących zależności:

$$c_{Cr(VI)(o)}[H^+]_a^{-1}[HCrO_4^-]_a^{-1} = f([L]_o^2) \quad (153)$$

$$c_{Cr(VI)(o)}[H^+]_a^{-1}[HCrO_4^-]_a^{-1} = f([L]_o) \quad (154)$$



Rys. 56. Wyznaczona metodą graficzną warunkowa stężeniowa stała ekstrakcji anionów HCrO_4^- N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny w układzie ekstrakcyjnym z 0,01 M kwasem siarkowym



Rys. 57. Wyznaczona metodą graficzną warunkowa stężeniowa stała ekstrakcji anionów HCrO_4^- N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny w układzie ekstrakcyjnym z 0,5 M kwasem siarkowym

Na rys. 56 i 57 pokazano również słupki błędów zmiennej zależnej równe wartości jednego odchylenia standardowego w 95 % przedziale ufności.

Wartości warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji (oraz odpowiadające im wartości s.d.) wyznaczone w układach ekstrakcyjnych z 0,01 M i 0,5 M kwasem siarkowym, tj. dla procesu, w którym w fazie organicznej dominują kompleksy chromu(VI) z dwoma cząsteczkami ekstrahenta oraz dla procesu, w którym w fazie organicznej tworzą się głównie kompleksy Cr(VI) z jedną cząsteczką TDPNO wynoszą odpowiednio:

$$K_{\text{ex}(12)} = (1,39 \pm 0,004) \cdot 10^5 \text{ i } K_{\text{ex}(11)} = 4554 \pm 113.$$

Fakt, że przy wyższych początkowych stężeniach kwasu siarkowego (0,3 ÷ 3,0 M) w fazie wodnej, proces ekstrakcji chromu(VI) przebiega zgodnie z równaniem (137), a w fazie organicznej dominują kompleksy z jedną cząsteczką TDPNO, potwierdzają wyniki badań transportu Cr(VI) przez polimeryczne membrany inkluzyjne z trioctanu celulozy zawierające jako nośnik N-tlenek 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny, które opisano w pracy Wionczyk i wsp. [132]. W badaniach tych wykazano, że zależność log strumienia początkowego od log stężenia TDPNO (0,1 ÷ 0,5 M) w membranie, otrzymana przy stałym stężeniu 0,5 M kwasu siarkowego i stałym stężeniu początkowym 0,002 M Cr(VI) w fazie zasilającej, jest linią prostą o nachyleniu równym 1,31. Wartość tego nachylenia wskazuje, że na granicy faza zasilająca/membrana dominują kompleksy utworzone z jednej cząsteczki TDPNO i jednego protonowanego anionu tetraoksochromianu(VI)

6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Podsumowując zaprezentowane w tej pracy wyniki i ich dyskusję, należy przede wszystkim podkreślić, że zagadnienie dotyczące ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych nie było dotychczas opisywane w dostępnej literaturze.

Badania równowag ekstrakcji chromu(III) wykonano w następującym układzie ekstrakcyjnym: **chrom(III) - NaOH - czwartorzędowa sól (związek) amoniowa - rozcieńczalnik organiczny - n-dekanol**. Chrom(III) ekstrahowano z roztworów zasadowych przygotowanych z $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ roztworami wybranych soli amoniowych, tj. chlorku trioktylometyloamoniowego (Aliquat 336) i bromku benzylododecyldimetyloamoniowego (BDDMA-Br) odpowiednio w n-heptanie i benzenie. Wyniki uzyskane dla obydwu ekstrahentów, pozwalają stwierdzić, że wydajność ekstrakcji Cr(III) z roztworów świeżo przygotowanych w 0,1 M NaOH już po około 15 minutach przekracza 99,9 % i nie zależy od początkowego stężenia ekstrahenta w fazie organicznej i początkowego stężenia chromu(III) w fazie wodnej w badanych zakresach stężeń. Wydajność ekstrakcji chromu(III) maleje wraz ze wzrostem początkowego stężenia NaOH w fazach wodnych. Uznano, że stężenie wodorotlenku sodu w zakresie $0,1 \div 0,3$ M można przyjąć jako optymalne, gdyż w tym zakresie wydajność ekstrakcji Cr(III) z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br przekracza odpowiednio 98 % i 92 %. W przypadku, gdy chrom(III) jest ekstrahowany z roztworów o wyższym stężeniu NaOH, wydajność ekstrakcji wzrasta wraz ze wzrostem czasu starzenia początkowych faz wodnych oraz ze wzrostem początkowych stężeń Cr(III) i ekstrahenta odpowiednio w fazach wodnych i organicznych, osiągając przy pewnych ich stężeniach maksymalną wartość. Powyżej tych wartości stężeń wydajność ekstrakcji maleje, co jest spowodowane wzrostem siły jonowej faz wodnych i agregacją ekstrahentów w fazach organicznych.

Porównanie wyników ekstrakcji chromu(III) uzyskanych z zastosowaniem obydwu ekstrahentów pozwala stwierdzić, że Aliquat 336 jest bardziej efektywnym ekstrahentem chromu(III) z roztworów zasadowych niż BDDMA-Br. Porównywalne wartości wydajności ekstrakcji otrzymuje się tylko wtedy, gdy chrom(III) jest ekstrahowany z roztworów świeżo przygotowanych w 0,1 M NaOH. Natomiast w przypadku, gdy proces ekstrakcji jest prowadzony z roztworów o wyższych stężeniach NaOH, zarówno świeżo przygotowanych jak i starzonych, lepszym ekstrahentem od BDDMA-Br jest Aliquat 336, gdyż ekstrahuje chrom(III) z większą wydajnością i jak wskazują wyniki badań posiada znacznie większą pojemność ekstrakcyjną.

Wykazano, że w zakresie początkowego stężenia $0,005 \div 0,10$ M Aliquat 336 i wtedy, gdy zachodzi relacja $c_{\text{Cr(III)}}^0 < c_{\text{Aliq.}}^0$, ekstrakcja Cr(III) jest procesem przeniesienia do fazy organicznej par jonowych zawierających jeden kation trioktylometyloamoniowy i jeden anion tetrahydroksochromianowy(III). Dla tak przebiegającego procesu ekstrakcji wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionu Cr(OH)_4^- chlorkiem trioktylometyloamoniowym w układach, w których początkowe stężenie NaOH zmieniano w zakresie $0,1 \div 0,5$ M. Stwierdzono, że wartości wyznaczonych stałych ekstrakcji maleją wraz ze wzrostem początkowej siły jonowej faz wodnych. Na podstawie danych doświadczalnych wyznaczono równanie opisujące zależność warunkowych stałych ekstrakcji anionu Cr(OH)_4^- od początkowej siły jonowej faz wodnych w badanym zakresie, tj. $0,11 \div 0,59$ M. Zależność ta ma znaczenie praktyczne, gdyż na podstawie znajomości składu początkowej fazy wodnej, a tym samym jej siły jonowej, można z dobrą dokładnością oszacować stałą ekstrakcji chromu(III) w badanym układzie. Ponadto stwierdzono, że wpływ agregacji ekstrahenta na równowagi ekstrakcji chromu(III) w badanych układach zaznacza się powyżej początkowego stężenia $0,04 \div 0,05$ M Aliquat 336 w fazie organicznej. Na podstawie danych doświadczalnych obliczono stopnie agregacji soli amoniowej w fazach organicznych oraz stężenia jej formy monomerycznej jakie powinny być w stanie równowagi. Pozwoliło to, wyznaczyć teoretyczne stałe ekstrakcji anionów Cr(OH)_4^- chlorkiem trioktylometyloamoniowym z uwzględnieniem jego agregacji w fazie organicznej. Wartości wyznaczonych w ten sposób stałych są zgodne z wartościami stałych ekstrakcji obliczonymi dla tych punktów doświadczalnych, w których proces agregacji Aliquat 336 nie zachodzi lub zachodzi w niewielkim stopniu.

Badania ekstrakcji Cr(III) z Aliquat 336 wykazały, że dodane do początkowych faz wodnych sole, takie jak siarczan(VI), chlorek i azotan(V) sodu mają niekorzystny wpływ zarówno na wydajność ekstrakcji jak i na wartości warunkowych stałych ekstrakcji anionów Cr(OH)_4^- . Dodane do fazy wodnej chlorki i siarczany(VI) w zakresie stężeń $0,01 \div 0,03$ M obniżają w podobnym stopniu wydajność ekstrakcji Cr(III), natomiast przy stężeniu $0,03$ M azotanów(V) w fazie wodnej następuje całkowite zahamowanie ekstrakcji. Niekorzystny wpływ anionów na ekstrakcję chromu(III) wzrasta w następującym szeregu: siarczany(VI) < chlorki < azotany(V). Kolejność anionów w tym szeregu jest zgodna z szeregiem powinowactwa anionów nieorganicznych do kationu trioktylometyloamoniowego, wyznaczonym w pracy [94]. Przyczyną niekorzystnego wpływu dodanych do faz wodnych anionów jest to, że powodują one wzrost siły jonowej, a dodane siarczany(VI) i azotany(V) konkurują w ekstrak-

cji z anionami $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Wpływ stężenia dodanych do faz wodnych chlorków ma również uzasadnienie w prawie działania mas i regule przekory.

W układach ekstrakcyjnych nie zawierających chromu(III) wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji jonów wodorotlenowych i siarczanowych(VI) chlorkiem trioktylometyloamoniowym oraz jego warunkowe stężeniowe stałe podziału. Wykazano, że wartości wszystkich wymienionych stałych zależą od równowagowej siły jonowej faz wodnych oraz wyznaczono równania tych zależności. Równania opisujące zależność warunkowych stałych ekstrakcji jonów OH^- i SO_4^{2-} oraz stałych podziału Aliquat 336 od siły jonowej pozwoliły wyznaczyć ich wartości w układach ekstrakcyjnych z chromem(III) i w końcowym efekcie wykonać bilans wszystkich związków amoniowych obecnych w stanie równowagi w tych układach. Stwierdzono, że Aliquat 336 ekstrahuje do fazy organicznej razem z chromem(III) również aniony siarczanowe(VI) i wodorotlenowe.

Z wykonanych badań, w których do ekstrakcji chromu(III) ze świeżo przygotowanych roztworów w 0,1 M NaOH zastosowano zregenerowane fazy organiczne, otrzymane po reekstrakcji Cr(III) kwasem siarkowym(VI), wynika, że w tym przypadku ekstrahentem jest siarczan trioktylometyloamoniowy, który praktycznie ilościowo wydziela chrom(III) z fazy wodnej. Ponadto, wyniki uzyskane dla ekstrakcji chromu(III) ze świeżo przygotowanych roztworów w 0,5 M NaOH z zastosowaniem wodorotlenku trioktylometyloamoniowego (otrzymanego przez konwersję Aliquat 336) wskazują, że wodorotlenek amoniowy ekstrahuje chrom(III) również z bardzo dobrą wydajnością (powyżej 97 %). Na podstawie obliczonych z bilansu równowagowych stężeń związków amoniowych w układach ekstrakcyjnych, w których Cr(III) ekstrahowano Aliquat 336 z roztworów o różnym początkowym stężeniu NaOH, zmienianym w zakresie 0,1 ÷ 0,5 M, obliczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji anionów $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ wodorotlenkiem i siarczanem trioktylometyloamoniowym. Wyznaczono również warunkowe stałe podziału utworzonego w fazie organicznej kompleksu tetrahydroksochromianu(III) trioktylometyloamoniowego. Stwierdzono, że wartości zarówno wyznaczonych stałych ekstrakcji jak i stałych podziału zależą od początkowej siły jonowej faz wodnych. Wyznaczono równania tych zależności. Ponadto, obliczone wartości warunkowych stężeniowych stałych ekstrakcji pozwoliły porównać i ocenić zdolności ekstrakcyjne w stosunku do chromu(III) związków trioktylometyloamoniowych z różnymi anionami. W przypadku, gdy Cr(III) jest ekstrahowany z roztworów w 0,1 ÷ 0,4 M NaOH ich zdolność ekstrakcyjna w zależności od obecnego w nich anionu wzrasta w następującym szeregu: chlorek < wodorotlenek < siarczan trioktylometyloamoniowy. Natomiast, gdy proces ekstrakcji jest prowadzony z roztworów w

0,5 M NaOH, wodorotlenek i siarczan amoniowy mają porównywalne zdolności ekstrakcyjne względem Cr(III), niemniej dużo lepsze od Aliquat 336.

Wykonany w badanych układach ekstrakcyjnych bilans związków amoniowych w stanie równowagi umożliwił oszacowanie stopnia polimeryzacji kompleksów Cr(III), które powstają w fazach organicznych w układach ekstrakcyjnych z Aliquat 336 wtedy, gdy zachodzi relacja $c_{\text{Cr(III)}}^0 \geq c_{\text{Alq.}}^0$. W tym przypadku wykazano, że podczas jednostopniowej ekstrakcji chromu(III) z roztworów w 0,3 ÷ 0,5 M NaOH, wartości stosunków równowagowego analitycznego stężenia Cr(III) w fazie organicznej do obliczonego równowagowego stężenia kationu amoniowego tworzącego kompleks z chromem(III) w tej fazie, mieszczą się w granicach od 1,7 do 3,2. Świadczy to o tym, że w fazach organicznych dominują pary jonowe utworzone z kationu amoniowego i dwu- lub trójdziennych jednoujemnych anionów hydroksochromianowych(III). Stwierdzono, że wyniki te pozostają w dobrej zgodności z ustaleniami sformułowanymi w badaniach pojemności faz organicznych zawierających Aliquat 336. W tym przypadku, w nasyconej w wyniku wielokrotnej ekstrakcji Cr(III) fazie organicznej, wartości stosunków analitycznego stężenia chromu(III) do początkowego stężenia ekstrahenta w tej fazie, mieszczą się w granicach 2,6 ÷ 2,9.

W dostępnej literaturze nie znaleziono żadnych danych dotyczących elektronowych widm absorpcyjnych wodnych roztworów hydroksochromianów(III), które mogłyby stanowić widma porównawcze. W związku z tym w badaniach spektroskopowych wykorzystano roztwory wzorcowe, które otrzymano przez rozтворzenie wodorotlenku chromu(III) w 0,76 M NaOH. Przyjęto, że w tak przygotowanych roztworach dominującą formą są aniony heksahydroksochromianowe(III). Stwierdzono, że widma roztworów wzorcowych posiadają trzy charakterystyczne pasma absorpcyjne położone przy 588 nm (17000 cm^{-1}), 435 nm (23000 cm^{-1}) i 377 nm (26500 cm^{-1}). Pasma przy 377 nm należy uznać za charakterystyczne dla anionów hydroksochromianowych(III). Wykazano, że w widmach roztworów wzorcowych, intensywność i molowe współczynniki absorpcji pasma przy 377 nm wzrastają liniowo wraz ze wzrostem czasu starzenia i nie zależą od obecności w roztworze takich anionów jak siarczany(VI), chlorki i azotany(V). Zatem, obserwowany wzrost intensywności i molowych współczynników absorpcji tego pasma może być związany z obniżeniem symetrii oktaedrycznych kompleksów heksahydroksochromianowych(III) w wyniku wymiany grup hydroksylowych na cząsteczki wody i wzrostem stężenia kompleksów hydroksoakwachromianowych(III) o zaburzonej strukturze oktaedrycznej. Porównując widma UV-VIS równowagowych faz organicznych,

zawierających Cr(III) i Aliquat 336, z widmami roztworów wzorcowych stwierdzono, że w obydwu przypadkach, trzy pasma absorpcyjne są położone przy tych samych długościach fali. Wykazano, że intensywność i molowy współczynnik absorpcji pasma przy 588 nm praktycznie nie zależą od stężenia Cr(III) w fazie organicznej. Natomiast molowe współczynniki absorpcji pasm położonych przy 435 i 377 nm są liniową funkcją stosunku równowagowych stężeń ekstrahenta i Cr(III) w fazie organicznej. Interesującą cechą widm UV-VIS początkowych faz wodnych jest brak pasma przy 377 nm, które jednak pojawia się w widmach równowagowych faz wodnych. Szczegółowa analiza spektroskopowa równowagowych faz organicznych, otrzymanych w ekstrakcji chromu(III) z roztworów zasadowych czwartorzędowymi solami amoniowymi, umożliwiłaby dokładne zinterpretowanie przedstawionych w tej pracy widm. Jednak pomimo, że jest to bardzo interesujące zagadnienie, dokładne jego wyjaśnienie wymaga dalszych pogłębionych badań, które przekraczają zakres niniejszej pracy.

Wyniki badań wykonanych w tej pracy dowodzą, że czwartorzędowe sole (związki) amoniowe są efektywnymi ekstrahentami chromu(III) z roztworów zasadowych, a ich właściwości ekstrakcyjne wskazują na możliwość wykorzystania ich w praktyce do odzysku chromu(III) ze zużytych roztworów technologicznych. Szczególną uwagę należy zwrócić na Aliquat 336, który jest ekstrahentem przemysłowym. Proces ekstrakcji Cr(III) z roztworów zasadowych z zastosowaniem tego ekstrahenta przebiega szybko i w optymalnych warunkach, które są przedmiotem zgłoszenia patentowego [139], z wydajnością około 100 %. Jak wykazały wyniki badań, tak dobra wydajność ekstrakcji nie zależy od stosunku objętości faz, organicznej do wodnej, w zakresie $0,1 \div 1,0$. Duża pojemność ekstrakcyjna Aliquat 336 oraz możliwość reekstrakcji chromu(III) 0,5 M kwasem siarkowym(VI) w krótkim czasie (40 minut) i z wysoką wydajnością (powyżej 99 %), to właściwości, które są dobrą prognozą wykorzystania tego ekstrahenta w praktyce przemysłowej do wydzielania Cr(III). Spostrzeżenia te potwierdzono wynikami badań, które otrzymano podczas próby odzysku chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej. Wykazano, że z zastosowaniem Aliquat 336 i BDDMA-Br jako ekstrahentów, odzysk chromu(III) ze zużytej kąpieli garbującej w optymalnych warunkach przekracza wartość 99 %, niezależnie od rodzaju użytego ekstrahenta.

Badania równowag ekstrakcji chromu(VI) wykonano z zastosowaniem nowego zsyntetyzowanego [133] ekstrahenta z grupy N-tlenków 4-alkilopirydyn w następującym układzie ekstrakcyjnym: **chrom(VI) - kwas siarkowy(VI) - N-tlenek 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny (TDPNO) - rozcieńczalnik organiczny**. Chrom(VI) ekstrahowano z roztworów w kwasie siarkowym(VI) roztworami TDPNO w toluenie. Uzyskane wyniki wskazują, że wydajność

ekstrakcji Cr(VI) rośnie wraz ze wzrostem początkowych stężeń ekstrahenta i kwasu siarkowego(VI) odpowiednio w fazie organicznej i w wodnej. Ekstrakcja chromu(VI) z 0,5 M kwasu siarkowego(VI) jest praktycznie ilościowa i nie zależy od początkowego stężenia metalu w badanym zakresie, tj. $0,001 \div 0,025$ M Cr(VI).

Wyznaczone w układach toluen/0,5 M roztwory $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$ oraz toluen + n-heptan (3+1, v/v)/0,5 M roztwory $(\text{Na,H})_2\text{SO}_4$, wartości warunkowych stałych podziału TDPNO i warunkowej stałej protonowania udowadniają odpowiednio, że N-tlenek jest ekstrahentem silnie hydrofobowym i jest słabszą zasadą od innych N-tlenków pochodnych pirydyny, np.: 4-metylopirydyny i 4-butylopirydyny. Niskie wartości wyznaczonych warunkowych stałych ekstrakcji kwasu siarkowego(VI), świadczą o tym, że TDPNO ekstrahuje do fazy organicznej niewielkie ilości tego kwasu.

Stosując model efektów rozpuszczalnikowych Kamleta-Tafta, warunkowe stałe podziału TDPNO i stałe podziału innych N-tlenków zasad heterocyklicznych oraz N-tlenków tri-n-oktyloaminy skorelowano z właściwościami rozcieńczalników. Z korelacji wyznaczonej w dwufazowych układach dla 41 stałych podziału wynika, że głównym czynnikiem wpływającym na podział substancji w badanych układach ekstrakcyjnych jest jej hydrofobowość. Innymi ważnymi czynnikami, które wpływają na podział substancji są właściwości rozcieńczalnika w fazie organicznej. Spośród nich duże znaczenie mają takie właściwości, jak jego zdolność do akceptacji wiązania wodorowego lub zasadowość Lewisa (β -zasadowość), a także siły wzajemnego odpychania pomiędzy cząsteczkami solwującego rozpuszczalnika i cząsteczkami rozpuszczonego N-tlenku. Potwierdza to również fakt, że aktywność międzypfazowa TDPNO w układzie rozcieńczalnik węglowodorowy/ 0,01 M Na_2SO_4 obniża się wraz ze wzrostem β -zasadowości węglowodoru [132].

Wykazano, że w badanych układach z TDPNO (L), w procesie ekstrakcji chromu(VI) z 0,01 M kwasu siarkowego(VI), w fazie organicznej dominują kompleksy z dwoma cząsteczkami ekstrahenta o składzie $(\text{LH})_2\text{CrO}_4$, natomiast w procesie ekstrakcji Cr(VI) z roztworów H_2SO_4 o wyższych stężeniach ($0,3 \div 3,0$ M), w fazie organicznej dominują kompleksy z jedną cząsteczką ekstrahenta o składzie $(\text{LH})\text{HCrO}_4$. Dla obydwu utworzonych w fazie organicznej kompleksów Cr(VI) z TDPNO, wyznaczono warunkowe stężeniowe stałe ekstrakcji, które wynoszą odpowiednio: $K_{\text{ex}(12)} = (1,39 \pm 0,004) \cdot 10^5$ i $K_{\text{ex}(11)} = 4554 \pm 113$. Fakt, że w układach z wyższym stężeniem kwasu siarkowego(VI) dominują kompleksy Cr(VI) z jedną

cząsteczką TDPNO, potwierdzają wyniki badań transportu Cr(VI) przez polimeryczne membrany inkluzyjne z trioctanu celulozy zawierające jako nośnik TDPNO [132].

Wyniki wykonanych w tej pracy badań równowag ekstrakcji chromu(VI) dowodzą, że TDPNO jest nowym, silnie hydrofobowym i efektywnym ekstrahentem o dobrej pojemności ekstrakcyjnej względem chromu(VI) z roztworów kwasu siarkowego(VI). W optymalnych warunkach, które są przedmiotem zgłoszenia patentowego [142], wydajność ekstrakcji chromu(VI) N-tlenkiem 4-(1'-n-tridecylo)pirydyny przekracza wartość 99 %. Ponadto, korzystną właściwością TDPNO jaka odróżnia go od innych ekstrahentów chromu(VI) o charakterze obojętnym (np.: TBP, TOPO) jest to, że podczas ekstrakcji z roztworów silnie kwaśnych, ekstrahuje on do fazy organicznej, razem z Cr(VI), tylko niewielkie ilości kwasu.

7. LITERATURA

1. Kabata-Pendias A, Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa 1993, str. 242-251.
2. Cieślak-Golonka M., Bębenek M.: Chemia Inż. Ekolog., **5**, 675 (1998).
3. Cieślak-Golonka M.: Wiad. Chem., **48**, 59 (1994).
4. Cox M.: Solvent extraction in Hydrometallurgy. Principles and Practices of Solvent Extraction, Ed. Rydberg J., Musicas C., Chopin G. R., Marcell Dekker, Inc. New York 1992, str. 357-412.
5. Ritcey G. M., Pouskoueli G.: Science and Technology of Tributyl Phosphate, CRC, 1987, t. 2, cz. A, str. 55 .
6. Materiały z XXIII Kongresu IULTCS. Część II. Friedrichshafen 1995.
7. Gauglhofer J.: J. Soc. Leather Technol. Chem., **75**, 103 (1991).
8. Pandey B. D., Cote G., Bauer D.: Hydrometallurgy, **40**, 343 (1996).
9. Abou - Nemeh I., Van Peteghem A. P.: Hydrometallurgy, **31**, 149 (1992).
10. Galan M.: Mecanipel: **19**, 125, 1993; Abstr. J. British Leath. Confederation **37**, 17 (1994).
11. O'Dwyer T. F., Hodnett B. K.: J. Chem. Tech. Biotechnol., **62**, 30 (1995).
12. Leyva-Ramos R., Fuentes-Rubio L., Guerrero-Coronado R. M., Mendoza-Barron J.: J. Chem. Tech. Biotechnol., **62**, 64 (1995).
13. Krawiecki Cz.: Materiały Seminarium Sekcji Garb. PTCh "Wybrane zagadnienia dotyczące ścieków i odpadów oraz oceny jakości wyrobów przemysłu garbarskiego", IPS, Łódź 1994.
14. Fabiani C., Ruscio F., Spadoni M., Pizzichini M.: Desalination, **108**, 183 (1996).
15. Dalla Costa R. F., Siqueira Rodrigues M. A., Zoppas Ferreira J.: Sep. Sci. Techn., **33**, 1135 (1998).
16. Alonso A. I., Ortiz M. I., Galan B., Irabien A.: ISEC ' 93, York, 1993. Solvent Extraction in the Process Industries, SCI, t. 2, str. 863.
17. Yun C. H., Prasad R., Guha A. K., Sirkar K. K.: Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 1186 (1993).
18. Gashgari M. A., Al-Yobi A., Ejaz M.: Sep. Sci. Techn., **25**, 903 (1990).
19. Guddati L. S., Holsen T. M., Selman J. R.: Proc. Nat. Conf. Environmental Engineering, Boulder, Co., 1994, str.241.
20. Banerjea S., Datta S., Sanyal S. K.: Sep. Sci. Techn., **35**, 483 (2000).

21. Filippov L. O., Houot R., Joussemet R.: *Int. J. Miner. Process.*, **51**, 229 (1997).
22. Singh V. K., Tiwari P. N.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **69**, 376 (1997).
23. Koch H. F., Shen J., Roundhill D. M.: *Sep. Sci. Techn.*, **35**, 623 (2000).
24. Christian S. D., Bhat S. N., Tucker E. E., Scamehorn J. F., El-Sayed D. A.: *AIChE Journal*, **34**, 189 (1988).
25. Cot J., Manich A. M., Aramon C.: *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **86**, 141 (1991).
26. Macchi G., Pagano M., Pettine M., Santori M., Tiravanti G.: *Wat. Res.*, **25**, 1019 (1991).
27. Szymanowski J.: *Ekstrakcja miedzi hydroksyoksymami*, PWN, Poznań 1990.
28. Bartecki A.: *Chemia pierwiastków przejściowych*, WNT, Warszawa 1987, str. 145-155.
29. Lasek W.: *Przegląd Skórz.*, **39**, 270 (1984).
30. Hewavitharana A. K.: *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, **77**, 143 (1993).
31. Bielański A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*, t. 3, PWN, Warszawa 1998, str. 872-883.
32. Bieńkiewicz K. J.: *Fizykochemia wyprawy skór*, WNT, Warszawa 1986, str. 328-353.
33. Rotzinger F. P., Stünzi H.: *Marty W., Inorg. Chem.* **25**, 489 (1986).
34. Thompson M., Connick R. E.: *Inorg. Chem.* **20**, 2279 (1981).
35. Stünzi H., Marty W.: *Inorg. Chem.* **22**, 2145 (1983).
36. Lasek W.: *Kolagen. Chemia i wykorzystanie*, WNT, Warszawa 1978, str. 253-271.
37. Baes Jr C. F., Mesmer R.E.: *The Hydrolysis of Cations*, Willey and Sons, New York - London - Sydney - Toronto 1976, str. 219.
38. Apostoluk W.: *Równowagi ekstrakcji kwasami karboksylowymi*, Monografia, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
39. Gimblett F. G. R.: *Inorganic Polymer Chemistry*, Butterworth, London 1963, str. 105.
40. Pourbaix M.: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Pergamon Press, Oxford - London - Edinburgh - New York - Paris - Frankfurt, Cebelcor, Brussel 1966, str. 256.
41. Rai D., Sass B. M., Moore D. A.: *Inorg. Chem.*, **26**, 345 (1987).
42. Bradley S. M., Lehr C. R., Kydd R. A.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, str. 2415.
43. Sengupta A., Subramanian S., Clifford D.: *J. Environ. Eng.*, **114**, 137 (1988).
44. Haight G. P., Richardson D. C., Hall N. A.: *Inorg. Chem.*, **3**, 1777 (1964).
45. Tong J., Johnson R.: *Inorg. Chem.*, **5**, 1902 (1966).
46. Brito F., Ascanio J., Mateo S., Hernández C., Araujo L., Gili P., Martin-Zarza P., Dominguez S., Mederos A.: *Polyhedron*, **16**, 3835 (1997).
47. Huang T. C., Huang C. C., Chen D. H.: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 837 (1997).

48. Catrall R. W., Walsh M. J.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1643 (1974).
49. Apostoluk W., Bartecki A.: *Hydrometallurgy*, **15**, 191 (1985).
50. Gomez S. J., Valdivia M. L., Iglesias C. G., Selas M. I. R.: *J. Chem. Techn. Biotechnol.*, **49**, 267 (1990).
51. Markovits G. Y., Choppin G. R.: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, Ed. Marinsky J.A., Marcus Y., Marcel Dekker 1973, t. 3, str. 51-81.
52. Loiacono O., Drioli E., Molinari R.: *La Chimica El'Industria*, **67**, 181 (1985).
53. Molinari R., Drioli E., Pantano G.: *Sep. Sci. Techn.*, **24**, 1015 (1989).
54. Apostoluk W., Gajda B., Szymanowski J., Mazurkiewicz M.: *Anal. Chim. Acta*, **405**, 321 (2000).
55. Islam F., Biswas R. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 229 (1979).
56. Schügerl K., Segelken G., Gudorf M.: *ISEC'96 Melbourne Australia*, str. 1531 (1996).
57. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R.: *Analiza śladowa*, WNT, Warszawa 1973, str. 117-303.
58. Kertes A. S., Zangen M., Schmuckler G.: *Analytical and Other Application of the Principle of Solvent Extraction. Principles and Practices of Solvent Extraction*, Ed. Rydberg J., Musicas C., Chopin G. R., Marcel Dekker, Inc. New York 1992, str. 511-537.
59. Sukhanovskaya A. I., Alimarin I. P., Zolotov J. A.: *Zh. Anal. Khim.*, **25**, 1563 (1970).
60. Irving H. M. N. H., Al-Jarrah R. H.: *Anal. Chim. Acta*, **63**, 79 (1973).
61. Irving H. M. N. H., Al-Jarrah R. H.: *Anal. Chim. Acta*, **74**, 321 (1975).
62. Adam J., Přibil R.: *Talanta*, **21**, 1205 (1974).
63. Kinkhikar G. M., Dara S. S.: *Talanta*, **21**, 1208 (1974).
64. Tuck D. G., Walters R. M.: *J. Chem. Soc.*, February 1963, str. 1111.
65. Deptuła C.: *Rocz. Chem.*, **41**, 3 (1967).
66. Deptuła C.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1309 (1968).
67. Huang Y. H., Chen C. Y., Kuo J. F.: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 149 (1991).
68. Huang Y. H., Chen C. Y., Kuo J. F.: *Hydrometallurgy*, **28**, 297 (1992).
69. Horn M. W., Fraser B. G., Pritzker M. D., Legge R. L.: *Sep. Sci. Techn.*, **29**, 535 (1994).
70. Mori Y., Uemae H., Hibino S., Eguchi W.: *International Chem. Eng.*, **30**, 124 (1990).
71. Chiarizia R.: *J. Membrane Sci.*, **55**, 39 (1991).
72. Bartecki A., Duda L.: *Prac. Nauk. Inst. Chem. Nieorg. Met. Pierw. Rzadk. PWr*, nr 23; *Studia i Mat.* nr 12, 3 (1974).
73. Strzelbicki J., Charewicz W. A., Mackiewicz A.: *Sep. Sci. Technol.*, **19**, 321 (1984).

74. Salazar E., Ortiz M. I., Urtiaga A. M., Irabien J. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1516 (1992).
75. Sato T., Takeuchi Y., Sato K.: ISEC'86, preprints, t. II, str. 153 - 157, Munich, Germany (1986).
76. Alonso A. I., Galan B., Irabien A., Ortiz I.: *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1543 (1997).
77. Salazar E., Ortiz M. I., Urtiaga A. M., Irabien J. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1523 (1992).
78. Fraser B. G., Pritzker M. D., Legge R. L.: *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 2097 (1994).
79. Alonso A. I., Irabien A., Ortiz M. I.: *Sep. Sci. Technol.*, **31**, 271 (1996).
80. Koshima H., Onishi H.: *Anal. Sci.*, **9**, 141 (1993).
81. Zouhri A., Burgard M., Lakkis D.: *Hydrometallurgy*, **38**, 299 (1995).
82. Szegłowski Z.: Fizyko-chemiczne badania nad mechanizmem ekstrakcji niektórych pierwiastków i kwasów nieorganicznych za pomocą czwartorzędowych soli zasad amoniowych. Instytut Fizyki Jądrowej, Raport Nr 863/C, Kraków 1974.
83. Prochaska K.: Aktywność powierzchniowa ekstrahentów miedzi(II) w układach węglowodór/woda, Wyd. Politechnika Poznańska, Rozprawy Nr 336, Poznań 1998.
84. Szymanowski J.: *Wiad. Chem.*, **45**, 347 (1991).
85. Szymanowski J.: *Wiad. Chem.*, **48**, 221 (1994).
86. Vandegrift G. F., McCarty Lewey S., Dyrkacz G. R., Horwitz E. P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 127 (1980).
87. Komarow E. W., Kopyrin A. A., Proyayew W. W.: *Teoreticheskiye osnovy ekstraktyi assotsirovannymi reagentami.*, Energoatomizdat, Moskva, 1984.
88. Rydberg J., Sekine T.: *Solvent Extraction Equilibria. Principles and Practices of Solvent Extraction*, Ed. Rydberg J., Musicas C., Chopin G. R., Marcel Dekker, Inc., New York 1992, str. 101-156.
89. Danesi P. R.: *Trans. Royal Instit. of Technol., (Stockholm)* **281**, 421 (1972).
90. Rakhmanko E. M., Starobiniec G. L. S., Gulevich A. L., Obmetko A. A., Leashchev S. M., Rumyantsev I. Yu., Prilutskaya J. S.: ISEC'88, Moscow 1988, Conf. Papers, t. 1, str. 142-145.
91. Stepanov S. I.: *Proc. of ISEC'96, Melbourne 1996*, str. 553-558.
92. Schill G.: *Proc. of ISEC'83, Denver, Colorado 1983*, str. 351-356.
93. Jalhoom G. M., Siekierski S.: *Roczniki Chem.*, **53**, 2319 (1979).
94. Itoh J., Kobayashi H., Ueno K.: *Anal. Chim. Acta*, **105**, 383 (1979).

95. Youtsuyanagi T., Hoshino H.: Bunseki, 743 (1976); *praca cyt. przez Itoh J., Kobayashi H., Ueno K., poz. lit. 94.*
96. Biswas H. K., Mandal B. M.: Anal. Chem., **44**, 1636 (1972).
97. Marcus Y.: Principles of Solubility and Solutions. Principles and Practices of Solvent Extraction, Ed. Rydberg J., Musicas C., Chopin G. R., Marcel Dekker, Inc., New York 1992, str. 38.
98. Schmidt W. S., Rybakov A. K., Rubisov W. N.: Zh. Nieorg. Khim., **27**, 1519 (1982).
99. du Preez J. G. H., Shillington D. P., Herselman E., Rohwer H. E., van Brecht B. J. A. M., Wilke H.: Solv. Extr. and Ion Exch., **13**, 189 (1995).
100. Helfferich F.: Ion Exchange, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1962, str. 166.
101. Rakhmanko E. M., Starobiniec G. L., Soroka Ž. S.: Zh. Anal. Khim., **33**, 2213 (1978).
102. Schmidt W. S.: Uspekhy Khim., **47**, 1730 (1978).
103. Schmidt W. S., Rybakov A. K.: Zh. Nieorg. Khim., **26**, 723 (1981).
104. Barrow G. M.: Chemia fizyczna, Wyd. II, PWN, Warszawa 1973.
105. Sato T., Sato K., Oishi H., Takeuchi Y.: ISEC'88, Conf. Papers, t. III, Moscow 1988, str. 256-261.
106. Czapkiewicz J., Czapkiewicz-Tutaj B.: Roczniki Chem., **50**, 1395 (1976).
107. Rakhmanko E. M., Sloboda N. A., Łagunowicz S. A.: Zh. Nieorg. Khim., **35**, 2409 (1990).
108. Irving H. M. N. H., Damodaran A. D.: Anal. Chim. Acta, **53**, 267 (1971).
109. Stepanov S. I., Chekmarev A. M.: Proc. of ISEC'96, Melbourne 1996, str. 559-564.
110. Nasu A., Kato K., Sekine T.: Bull. Chem. Soc. Jpn., **71**, 2141 (1998).
111. Sugiura M.: Sep. Sci. Technol., **28**, 1453 (1993).
112. Nikolotova Z. I., Kartashova N. A.: Handbook of Solvent Extraction, t. 1. Extraction with Neutral Organic Compounds, Moscow, Atomizdat, 1976.
113. Roberts J. D., Caserio M. C.: Chemia organiczna, PWN, Warszawa 1969, str. 1011.
114. Młochowski J.: Chemia związków heterocyklicznych, PWN, Warszawa 1994.
115. Garvey R. G., Nelson J. H., Ragsdale R. O.: Coord. Chem. Rev., **3**, 375 (1968).
116. Leaver A. B. P.: Inorganic Electronic Spectroscopy, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam 1984.
117. Al-Niimi N. S., Al-Karaghoul A. R., Alivi S. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., **35**, 577 (1973).
118. Al-Niimi N. S., Rasoul H. A. A.: J. Inorg. Nucl. Chem., **36**, 2051 (1974).
119. Ejaz M.: Anal. Chim. Acta, **71**, 383 (1974).

120. Comprehensive Heterocyclic Chemistry, t. 2, cz. 2A, Boulton A. J., Killop A. M., Eds., Pergamon Press, 1984, str. 171.
121. Potekhin A. A.: Handbook of Properties of Organic Compounds, KHIMYA, Leningrad 1984.
122. Torgov V. G., Drozdowa M. K., Mardezhova G. A., Larionova Z. A.: Izv. Sib. Otd. AN SSSR, Ser. Khim. Nauk, **6** (9), 76 (1980).
123. Okano T., Maesono J., Kano T., Onoda I.: Gann. Japanese J. Cancer Res. Tokyo, **64** (3), 227 (1973).
124. Reichardt C.: Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, VCH, 1988, str. 359-405.
125. Taft R. W., Abboud J.-L., Kamlet M. J., Abraham M. H.: J. Solution Chem., **14**, 186 (1985).
126. Abraham M. H.: Chem. Soc. Rev., **22**, 73 (1993).
127. McGowan J. C.: J. Chem. Tech. Biotechnol., **58**, 357 (1993).
128. Marcus Y.: Chem. Soc. Rev., **22**, 409 (1993).
129. Marcus Y.: Solvent Extr. Ion Exch., **10**, 527 (1992).
130. Barton A. F. M.: Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton, 1983.
131. Wionczyk B., Apostoluk W.: Hydrometallurgy, **45**, 73 (1997).
132. Wionczyk B., Apostoluk W., Prochaska K., Kozłowski C.: Anal. Chim. Acta, **428**, 89 (2001).
133. Golubski Z.: Metoda otrzymywania N-tlenków 4-alkilopirydyny. Zgłoszenie patentowe zarejestrowane Urzędzie Patentowym RP za nr P 326 848, dn. 15.06.1998.
134. Wionczyk B., Gelo H., Nierychlewska A.: Sprawozdanie z tematu: „Zaadaptowanie metody oznaczania małych ilości chromu w skórkach i wodach odciekowych otrzymanych po wytrąceniu chromu ze zużytych brzeczek chromowych i kąpieli płuczających”, IPS, Łódź 1990, dane nie publikowane.
135. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków, PWN, Warszawa 1979, str. 230-241.
136. Lipiec T., Szmal Z. S.: Chemia analityczna z elementami analizy instrumentalnej, PZWL, Warszawa 1972.
137. Ufnalski W.: Równowagi chemiczne, WNT, Warszawa 1995, str. 180.
138. Sawada K., Sohara T., Kikuchi Y.: J. Chem. Soc. Faraday Trans., **91**, 643 (1995).

139. Wionczyk B., Apostołuk W.: Sposób wydzielania związków Cr(III) z ciekłych i stałych odpadów przemysłowych, Zgłoszenie patentowe zarejestrowane w Urzędzie Patentowym RP za nr P 323 695, dn. 10.12.1997.
140. Apostołuk W., Szymanowski J.: Anal. Chim. Acta, **374**, 137 (1998).
141. Apostołuk W., Szymanowski J.: Solvent Extr. Ion Exch., **15**, 131 (1997).
142. Apostołuk W., Wionczyk B., Golubski Z.: Sposób wydzielania związków Cr(VI) z kwaśnych roztworów wodnych, Zgłoszenie patentowe zarejestrowane w Urzędzie Patentowym RP za nr P 334 710, dn. 29.07.1999.