

Badania kompleksów fosforanu trójbutylowego z alkoholami t-butylowym oraz t-amylowym

Czesław Puchała i Witold Waclawek

Zmierzone stałe kompleksacji fosforanu trój-n-butylowego z alkoholem t-butylowym i t-amylowym w czterochlorku węgla dla 25°C za pomocą pomiarów dielektrycznych.

1. Wstęp

Fosforan trój-n-butylowy (TBP) znalazł zastosowanie do ekstrakcji soli niektórych metali [17]. Jego właściwości dielektryczne oraz kompleksotwórcze mają duże znaczenie dla teoretycznego wyjaśnienia tego zjawiska. Był przedmiotem badań dipolometrycznych, w wyniku których wysunięto przypuszczenie, że w stężonych roztworach ulega samoasocjacji [1], [2]. Asocjaty fosforanu trójbutylowego mogą powstać zarówno w wyniku równoległego jak i antyrównoległego sprzężenia dipoli.

Dotychczas zarejestrowano w literaturze pewną liczbę prac dotyczących kompleksotwórczych właściwości fosforanu trójbutylowego. W pracy [11] za pomocą widma w podczerwieni zbadano układ TBP-TiCl₄. Autorzy wyciągnęli wnioski, że dla tego układu są możliwe kompleksy 2 typów: 1:2 i 2:2 oraz zaproponowali strukturę dla kompleksów o stechiometrii 2:2. Dla tego układu znaleziono również moment dipolowy $p_e = 9,6$ D. Kompleksy o składzie stechiometrycznym 2:2 powstają również w układzie TBP-ZnCl₂ [16]. Układ TBP-J₂ był przedmiotem pracy [12], gdzie za pomocą widm w zakresie widzialnym i bliskiego nadfioletu wyznaczono skład kompleksu (1:1) i entalpię tworzenia. W pracy [13] wyznaczono entalpię tworzenia (metodą kalorymetryczną), moment dipolowy p_e i przesunięcie chemiczne (NMR) δ_k dla układu TBP — CF₃COOH. Metodą spektroskopii w podczerwieni znaleziono w pracy [14] wartość entalpii, entropii, energii swobodnej i stałej trwałości dla układu TBP-C₆H₅OH (skład kompleksu 1:1). Praca [15] zawiera wyniki wyznaczonych wartości entalpii (metodą konduktometryczną) dla kompleksów TBP z AsCl₃, AsBr₃, AsJ₃, SbBr₃, SbCl₃, SbJ₃. Metodą spektroskopii w zakresie nadfioletu badano układ TBP — SbCl₃.

Metodami dipolometrycznymi badano inne fosforany trójalkilowe (trójmetylowy, trójetylowy, trójizopropylowy i trój-t-butylowy) z alkoholem izopropylowym [3] oraz fosforan trójizopropylowy z aniliną i n-butylaminą [10].

Celem niniejszej pracy było zbadanie zdolności tworzenia kompleksów fosforanu trójbutylowego z alkoholem t-butylowym i t-amylowym. Pomiary prze-

prowadzono według różnych metod dielektrycznych. Skład stechiometryczny kompleksów zamierzano wyznaczyć metodą Joba [4] i stosunku molowego [5], natomiast stałą trwałości zmodyfikowaną metodą Few-Smitha [6] oraz metodą zaproponowaną przez Prałata, Jadżyna, Małeckiego i Sekretarczyk [7].

2. Część doświadczalna

Substancje i ich przygotowanie

Czterochlorek węgla cz.d.a. (P.O.Ch. Gliwice) rektyfikowano nad pięciotlenku fosforu na kolumnie o wysokości 1,5 m, wypełnionej pierścieniami Raschiga. Zbierano frakcję wrzącą w temperaturze 76,5–76,8°C pod ciśnieniem normalnym. Alkohol t-butyłowy czysty do chromatografii (Loba-Chemie, Austria), alkohol t-amylowy (BDH Chemical Ltd, Anglia), fosforan trójbutylowy cz. (Reachim, ZSRR) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

Metodyka przygotowania roztworów

Metoda Joba

Przy stałej sumie stężeń molowych donora i akceptora zmieniano ich wzajemny stosunek.

Metoda stosunku molowego

Przy stałym stężeniu fosforanu $c_2 = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ zmieniano stężenie c_1 alkoholu do stanu $\frac{c_1}{c_2} = 3$.

Zmodyfikowana metoda Few-Smitha

Stosowano maksymalne stężenie fosforanu $w = 0,03$ i alkoholu $w = 0,005$ gdzie w oznacza ułamek masowy.

Metoda Prałata, Jadżyna, Małeckiego i Sekretarczyk

Stosowano maksymalne stężenia molowe dla fosforanu $c = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ i dla alkoholu $c = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$.

Pomiar przenikalności elektrycznej

Pomiary przenikalności elektrycznej wykonano na dipolometrze typu DM 01 prod. WTW (RFN) stosując kiuwetę pomiarową DFL-1. W czasie pomiaru utrzymywano jej stałą temperaturę $(25 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ za pomocą ultratermostatu U-10 (Medingen – NRD).

Pomiar współczynnika załamania światła

Współczynnik załamania światła wyznaczono dla linii D światła sodowego refraktometrem zanurzeniowym firmy C. Zeiss-Jena (NRD). Pryzmat refraktometru w czasie pomiaru był termostatowany z dokładnością do $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Gęstość wyznaczono piknometrem o pojemności ok. 9,5 cm³ z dokładnością $\pm 0,0001$ g/cm³. Piknometr wycechowano za pomocą wody redestylowanej przygotowanej wg przepisu podanego w monografii Weissbergera [8].

3. Wyniki i obliczenia

Metoda Joba

W tabelach 1—4 zestawiono wartości: zmierzonej przenikalności elektrycznej ϵ_{exp} , obliczonej addytywnie ϵ_{add} oraz różnic $\Delta\epsilon$ dla poszczególnych układów.

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{exp}} - \epsilon_{\text{add}}$$

Tabela 1

Układ fosforan trójbutylowy — alkohol t-butylowy w czterochlorku węgla. Stężenie sumaryczne 0,15 mol/dm³.

Lp.	% fosforanu	ϵ_{exp}	ϵ_{add}	$\Delta\epsilon \times 10^3$
1	0	2,26913	2,26913	000
2	10	2,28341	2,28110	231
3	20	2,29601	2,29307	294
4	30	2,30839	2,30504	335
5	40	2,32056	2,31701	355
6	50	2,33315	2,32898	418
7	60	2,34320	2,34094	226
8	70	2,35414	2,35291	123
9	80	2,36669	2,36488	181
10	90	2,37687	2,37685	002
11	100	2,38882	2,38882	000

Tabela 2

Układ fosforan trójbutylowy — alkohol t-butylowy w czterochlorku węgla. Stężenie sumaryczne 0,20 mol/dm³.

Lp.	% fosforanu	ϵ_{exp}	ϵ_{add}	$\Delta\epsilon \times 10^3$
1	0	2,28184	2,28184	000
2	10	2,30007	2,29807	200
3	20	2,31894	2,31430	463
4	30	2,33619	2,33053	566
5	40	2,35176	2,34676	500
6	50	2,36744	2,36300	444
7	60	2,38394	2,37923	471
8	70	2,39793	2,39546	247
9	80	2,41169	2,41169	000
10	90	2,42922	2,42792	130
11	100	2,44415	2,44415	000

Układ fosforan trójbutylowy — alkohol t-amylowy w czterochlorku węgla. Stężenie sumaryczne 0,15 mol/dm³

Lp.	% fosforanu	ϵ_{exp}	ϵ_{add}	$\Delta \epsilon \times 10^5$
1	0	2,26255	2,26255	000
2	10	2,28006	2,27449	557
3	20	2,29155	2,88643	512
4	30	2,30215	2,29837	378
5	40	2,31326	2,31033	293
6	50	2,32539	2,32224	315
7	60	2,33769	2,33419	349
8	70	2,34574	2,34614	-040
9	80	2,35854	2,35807	047
10	90	2,37025	2,37000	025
11	100	2,38195	2,38195	000

Tabela 4

Układ fosforan trójbutylowy — alkohol t-amylowy w czterochlorku węgla. Stężenie sumaryczne 0,20 mol/dm³

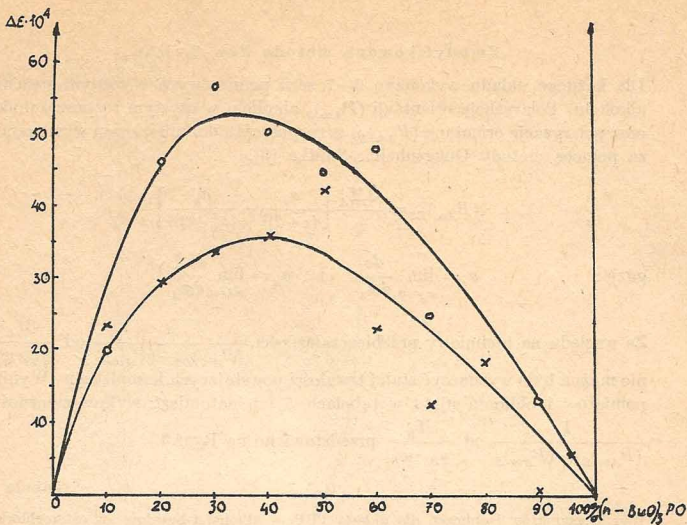
Lp.	% fosforanu	ϵ_{exp}	ϵ_{add}	$\Delta \epsilon \times 10^5$
1	0	2,28239	2,29239	000
2	10	2,30516	2,29895	621
3	20	2,32284	2,31552	732
4	30	2,33807	2,33208	599
5	40	2,35473	2,34865	608
7	50	2,36969	2,36522	447
7	60	2,38521	2,38179	342
8	70	2,40175	2,39835	340
9	80	2,41612	2,41492	120
10	90	2,43296	2,43149	147
11	100	2,44805	2,44805	000

Krzywe miareczkowania dielektrycznego przedstawiono na Rys. 1—2. Zmierzono również współczynniki załamania światła i gęstości, ale wielkości te nie wykazywały odchyżeń od addytywności.

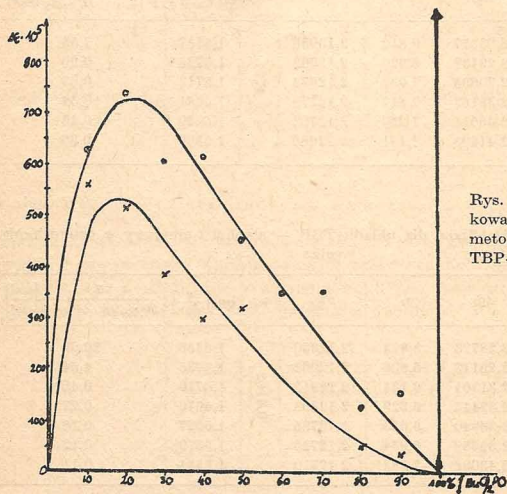
Metoda stosunku molowego

Dla przyjętego stężenia $c_2 = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ nie udało się uchwycić w granicach błęd

du zmiany kąta nachylenia zależności $\epsilon = f\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$.



Rys. 1. Krzywa miareczkowania dielektrycznego metodą Joba dla układu TBP-alkohol t-butyłowy.



Rys. 2. Krzywa miareczkowania dielektrycznego metodą Joba dla układu TBP-alkohol t-amylowy.

Dla każdego układu wykonano 6–7 serii pomiarowych o różnym stężeniu alkoholu. Polaryzację orientacji $(P_{A\infty})_S$ alkoholu w czystym rozpuszczalniku oraz polaryzację orientacji $(P_{A\infty})_{BS}$ w rozpuszczalniku mieszanym wyznaczono za pomocą metody Guggenheima-Smitha [9]:

$$(P_{A\infty})_{BS} = \frac{3M_A}{\rho} \left[\frac{\alpha_\varepsilon}{(\varepsilon+2)^2} - \frac{\alpha_n}{(n_D^2+2)^2} \right]$$

gdzie: $\alpha_\varepsilon = \lim_{w_A \rightarrow 0} \frac{d\varepsilon}{dw_A}$ i $\alpha_n = \lim_{w_A \rightarrow 0} \frac{dn_D^2}{dw_A}$.

Ze względu na nieliniowy przebieg zależności $\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S}$ od $\frac{M_B}{\rho_{BS} \cdot w_B}$ nie można było wyznaczyć stałej trwałości powstających kompleksów. Wyniki pomiarów i obliczeń ujęto w tabelach 5 i 6 natomiast wykres zależności $\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S}$ od $\frac{M_B}{\rho_{BS} \cdot w_B}$ przedstawiono na Rys. 3.

Tabela 5

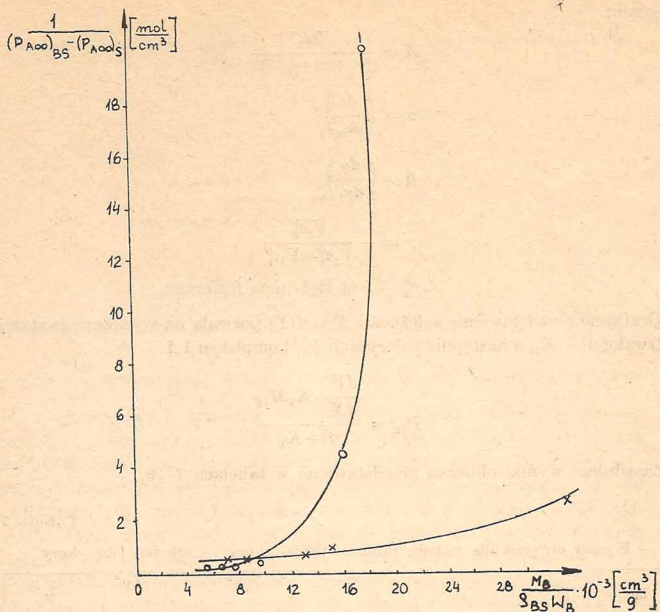
Wyniki pomiarów i obliczeń dla układu TBP – alkohol t-butyłowy w czterochlorku węgla

Lp.	w_B	ε_{BS}	α_ε	n_{BS}^2	$\alpha_{n,SR}$	$\rho_{BS} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	$\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$
1	0,00510	2,25577	6,812	2,13038	0,4791	1,5787	2,58
2	0,01074	2,29167	6,920	2,12962		1,5725	0,90
3	0,01312	2,30695	7,032	2,12872		1,5712	0,63
4	0,02018	2,35163	7,117	2,12779		1,5641	0,52
5	0,02317	2,36614	7,250	2,12762		1,5620	0,43
6	0,03034	2,41698	7,491	2,12666		1,5560	0,36

Tabela 6

Wyniki pomiarów i obliczeń dla układu TBP – alkohol t-amylowy w czterochlorku węgla

Lp.	w_B	ε_{BS}	α_ε	n_{BS}^2	$\alpha_{n,SR}$	$\rho_{BS} \left[\frac{g}{cm^3} \right]$	$\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S} \left[\frac{mol}{cm^3} \right]$
1	0,00910	2,28723	5,813	2,12930	0,4102	1,5750	20,00
2	0,01055	2,29113	5,836	2,12962		1,5735	4,54
3	0,01365	2,31301	6,134	2,12912		1,5710	0,40
4	0,01757	2,33446	6,329	2,12805		1,5670	0,27
5	0,02235	2,36940	6,653	2,12785		1,5627	0,16
6	0,02749	2,39089	6,954	2,12726		1,5579	0,12
7	0,03257	2,43092	7,183	2,12710		1,5534	0,11



Rys. 3. Zależność $\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S}$ od $\frac{M_B}{S_{BS} w_B}$ dla układu TBP-alk. t-butyłowy (x) i TBP-alk. t-amylowy.

Metoda Prałata, Jadźyna, Małeckiego i Sekretarczyk

Metoda ta pozwala na wyznaczenie stałej trwałości kompleksów 1:1 w przypadku równoczesnego występowania w roztworze bardziej złożonych kompleksów oraz multimerów. Wykonano po 6 serii pomiarowych dla każdego układu. Wartości X i Y wyznaczone z wzorów:

$$Y = \frac{1}{c_3^0} \cdot \frac{A(\alpha - \alpha_A - \alpha_B \gamma) + \beta_A + \beta_B \gamma - \beta}{A[\alpha + \alpha_B(1 - \gamma)] - \beta - \beta_B(1 - \gamma)}$$

$$X = \frac{1}{1000 \{A[\alpha + \alpha_B(1 - \gamma)] - \beta - \beta_B(1 - \gamma)\}}$$

gdzie:

$$A = \frac{3c_1}{(\varepsilon_1 + 2)(\varepsilon_1 - 1)}$$

$$\alpha = \left(\frac{d\varepsilon}{dc_2} \right)_0$$

$$\beta = \left(\frac{d\rho}{dc_2} \right)_0$$

$$\gamma = - \frac{V_2 c_3^0}{V_1 c_1^0 + V_3 c_3^0}$$

c_3^0 — jest stężeniem fosforanu

Graficzne przedstawienie zależności $X = f(Y)$ pozwala na wyznaczenie stałej trwałości — K_1 , a następnie polaryzacji P_{11} kompleksu 1:1.

$$P_{11} = \frac{\frac{dY}{dX} + K_1 M_{11}}{B - K_1}$$

Zasadnicze wyniki obliczeń przedstawiono w tabelach 7—9.

Tabela 7

Wyniki obliczeń dla układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-butylowy

Lp.	c_3^0	α	β	γ	X	Y
1	0,0302	0,3140		-0,00282	0,000645	0,3596
2	0,0634	0,3299		-0,00597	0,000638	0,3549
3	0,0773	0,3381	-0,0864	-0,00728	0,000631	0,3609
4	0,1185	0,3517		-0,01124	0,000628	0,3254
5	0,1301	0,3554		-0,01235	0,000626	0,3179
6	0,1772	0,3699		-0,01679	0,000619	0,2955

Tabela 8

Wyniki obliczeń dla układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-amylowy

Lp.	c_3^0	α	β	γ	X	Y
1	0,0539	0,3199		-0,00583	0,000642	0,3291
2	0,0805	0,3210		-0,00878	0,000640	0,2545
3	0,1034	0,3459	-0,0872	-0,01127	0,000630	0,3522
4	0,1312	0,3520		-0,01430	0,000626	0,3197
5	0,1608	0,3600		-0,01752	0,000622	0,3021
6	0,1900	0,3701		-0,02070	0,000621	0,2977

Wyniki obliczeń dla układów: fosforan trójbutylowy z alkoholem t-butylowym (1) i z alkoholem t-amylowym (2)

Układ	$K_1 \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right]$	$P_{11} \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$	$p_e [D]$
1	$2,3 \pm 0,5$	305,1	3,69
2	$2,9 \pm 0,5$	294,8	3,62

$$1 D = 3,33564 \times 10^{-20} \text{ Cm}$$

4. Dyskusja i wnioski

Kształt zależności Joba dla stężenia ogólnego $c = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ oraz $c = 0,20 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ wskazuje, że w roztworach tych ma miejsce parę równoczesnych równowagowych procesów asocjacyjnych. Oprócz badanego procesu kompleksacyjnego zapewne zachodzą tu również procesy multimeryzacji obu składników. Sam proces kompleksacji daje zapewne oprócz kompleksu 1:1 również asocjaty o innej stechiometrii. Zmniejszenie sumarycznego stężenia układu faworyzuje proces kompleksacji, a zwłaszcza kompleksację 1:1. Zjawisko to także obserwowano w wielu innych badaniach przeprowadzonych zarówno w naszym laboratorium [18] jak i znanych z literatury [19].

Dla układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-amylowy otrzymano większe odchylenia od addytywności aniżeli dla układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-butylowy, co wskazuje, że w pierwszym przypadku powstają silniejsze kompleksy. Maksimum odchylenia od addytywności dla układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-amylowy leży w zakresie ok. 20% zawartości fosforanu trójbutylowego. W przypadku układu fosforan trójbutylowy — alkohol t-butylowy maksimum to przesuwa się od 30% do 50% zawartości fosforanu wraz ze zmniejszeniem się stężenia sumarycznego z $c = 0,20 \text{ mol/dm}^3$ do $0,15 \text{ mol/dm}^3$.

Kształt zależności $\frac{1}{(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S}$ od $\frac{M_B}{w_{A_0} \rho_{BS}}$ w przypadku metody Few-Smitha potwierdza przypuszczenie o samoasocjacji fosforanu. Uzyskane stałe trwałości metodą Pralata, Jadźyna, Małeckiego i Sekretarczyk, potwierdzają jakościowe wyniki uzyskane metodą Joba.

Podziękowanie: Dziękujemy Henryce KĄCKIEJ za pomoc techniczną w czasie wykonywania tej pracy.

Literatura

1. J. Michalczyk — *Nukleonika*, **4**, 237 (1963).
2. J. Michalczyk — *Roczniki Chem.*, **38**, 697 (1964).
3. W. Waclawek, L. Adamowski — *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.* **21**, 233 (1973).
4. M. M. Jones, K. K. Innes — *J. Phys. Chem.*, **62**, 1005 (1958).
5. E. N. Gurjanowa, I. P. Goldsztejn, I. P. Romm — *Donorno-akceptornaja swjaz*, Izd. „Chimia”, Moskwa 1973.
6. W. Waclawek — *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. math., phys. et astron.* **19**, 875 (1971).
7. K. Prałat, J. Jadżyn, J. Małecki, G. Sekretarczyk — *Roczniki Chem.* **50**, 2143 (1976).
8. A. Weissberger — *Physical Methods of Organic Chemistry*, Part I, New York 1959.
9. I. W. Smith — *Electric Dipole Moments*, Butterworths Scientific Publications, London 1955.
10. W. Waclawek — *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. math., phys. et astron.* **21**, 181 (1973).
11. O. A. Osipow, W. I. Gajworonskij, A. A. Szwiec — *Ž. N. Ch.* **8**, 2190 (1963).
12. H. Tsubomura, J. M. Kliegman — *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1314 (1960).
13. I. P. Goldsztejn, T. I. Pieriepielkowa, E. N. Gurjanowa, L. W. Wasjanina, K. A. Koczieszkow — *DAN SSSR*, **226**, 91 (1976).
14. B. N. Łaskorin, W. W. Jakszın, B. N. Szarielow — *DAN SSSR*, **218**, 871 (1974).
15. V. Gutmann, H. Czuba — *Monatsh. Chem.*, **100**, 708 (1969).
16. K. Schaarschmidt, G. Mende, G. Emrich — *Z. Chem.*, **6**, 275 (1966).
17. G. A. Jagodin, O. A. Siniegribova, A. M. Čekmariev — *Tiechnologija riedkich mietallov v atomnoj tiechnikie*, Atomizdat Moskwa, 1974.
18. W. Waclawek — *Dielektryczne i spektralne badania asocjatyw molekularnych*, Prace Naukowe, Chemia Nr 10, Wydawn. Polit. Warszawskiej, Warszawa 1973.
19. I. A. Šieka — *Raboty po chemii rastworov i kompleksnych sojedinenij*, Izd. AN Ukr. SSR, Kiew 1959.

Ч. Пухала, В. Вацлавек

Исследования комплексов трибутил фосфата с трет-бутиловым и третиамилловым спиртами

Содержание

Определены в температуре 25° константы комплексообразования для три-*n*-бутил фосфата с трет-бутиловым и трет-амиловым спиртами в четыреххлористом углеводе при помощи диэлькометрических измерений

Cz. Puchała, W. Waclawek

Studies on Complexes of Tributyl Phosphate with *t*-Butyl — and *t*-Amyl Alcohols

Summary

Complexation constants for tributyl phosphate with *t*-butyl and *t*-amyl alcohols in carbon tetrachloride were determined at 25° with a dielectric method.