

УДК 542.61

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ДВУХЗАРЯДНЫХ АНИОНОВ РАСТВОРАМИ ВЫСШИХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕРИЧЕСКОЙ ДОСТУПНОСТЬЮ ОБМЕННОГО ЦЕНТРА

© 2020 г. Ю. В. Матвейчук^a, *, Д. В. Станишевский^a

^aБелорусский государственный университет, химический факультет
ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030 Беларусь

*e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Поступила в редакцию 14.12.2018 г.

После доработки 21.04.2019 г.

Принята к публикации 05.11.2019 г.

Установлено, что увеличение стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей (ЧАС) приводит к существенному возрастанию константы обмена для большинства изученных двухзарядных анионов (сульфат-, сульфит-, молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, селенат-), достигающему для “чисто” анионообменных систем более чем 5 порядков. Обнаружен эффект нивелирования анионообменного сродства при введении в органическую фазу сольватирующей добавки – гептилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты. Эффект стерической доступности утрачивается не полностью, что обусловлено сохранением заряда у сольвата. Введение сольватирующей добавки позволяет существенно (до 6.5 порядков) улучшить сродство анионов к фазе ЧАС. Обнаружено влияние размера аниона на величину эффекта стерической доступности обменного центра для сульфат-, сульфит-, тиосульфат-ионов. Для тетрагидрат-иона обнаружена обратная зависимость, т.е. с уменьшением стерической доступности обменного центра ЧАС происходит ослабление анионообменной экстракции, что обусловлено большим размером иона $S_4O_6^{2-}$.

Ключевые слова: анионообменная экстракция, четвертичная аммониевая соль, сольватирующая добавка.

DOI: 10.31857/S0044450220040106

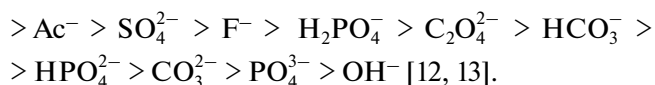
Анионообменная экстракция высшими четвертичными аммониевыми солями находит широкое применение в технологии цветных металлов, редких и рассеянных элементов и др. областях. Высшие ЧАС также зарекомендовали себя как перспективные аналитические реагенты для экстракционно-фотометрических определений гидрофобных анионов, включая металлокомплексные, и создания анионселективных электродов [1–4].

Известно, что анионообменная экстракция двухзарядных анионов высшими ЧАС протекает незначительно [5], в связи с чем экстрагенты данного класса редко используют для их выделения и определения. Поиск экстрагентов для гидрофильных двухзарядных анионов, которые с трудом концентрируются и определяются, – актуальная задача.

Одним из путей улучшения экстракционных характеристик анионообменных систем на основе высших ЧАС является использование нейтральных переносчиков кислотного характера. Известно

[6, 7], что трифторацетилпроизводные проявляют высокую сольватирующую способность по отношению к карбонат- и карбоксилат-ионам, их также используют и при изучении возможности экстракции и других анионов [1, 8, 9]. Влияние концентрации гексиллового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты на анионообменную экстракцию сульфат-, ацетат-, бензоат-, оксалат-, карбонат-, *o*-бромбензоат-, *o*-бензоилбензоат-ионов изучали в работах [5, 10, 11].

Целенаправленное использование анионообменных экстракционных систем как в аналитических, так и в прикладных целях должно основываться на ряде анионообменного сродства, в котором анионы расположены в соответствии с величинами констант обмена на стандартный анион, в качестве которого обычно используют хлорид. Однако некоторые двухзарядные анионы отсутствуют в ряде Гофмейстера: $ClO_4^- > SCN^- > BF_4^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$



Для определения констант обмена ранее предложен метод промежуточного аниона [14, 15], в качестве которого используют подходящий кислотный краситель, например метиловый красный (МК) в солевой (натриевой) форме ($\text{МК}^- \text{Na}^+$).

Цель данной работы — изучить влияние стерической доступности обменного центра высших ЧАС на анионообменное сродство двухзарядных анионов (сульфат-, сульфит-, тиосульфат-, тетраионат-, молибдат-, вольфрамат-, гидрофосфат-, селенат-ионов) на хлорид-ион методом промежуточного иона как в “чисто” анионообменных системах, так и в присутствии сольватирующей добавки — гептилового эфира *n*-трифторацетилбен-

зойной кислоты. Кроме того, рассмотрен вопрос влияния размера двухзарядного неорганического аниона на величину эффекта стерической доступности обменного центра ЧАС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экстракцию изучали при температуре 298 ± 1 К. Использовали следующие высшие ЧАС, синтез которых описан в работах [16, 17], а графические структурные формулы представлены на схеме 1: — бромиды R-трибутиламмония, R-триэтиламмония, R-триметиламмония, где R — 3,4,5-трис(додецилокси)бензил; иодид тринилоктадециламмония; хлорид 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония.

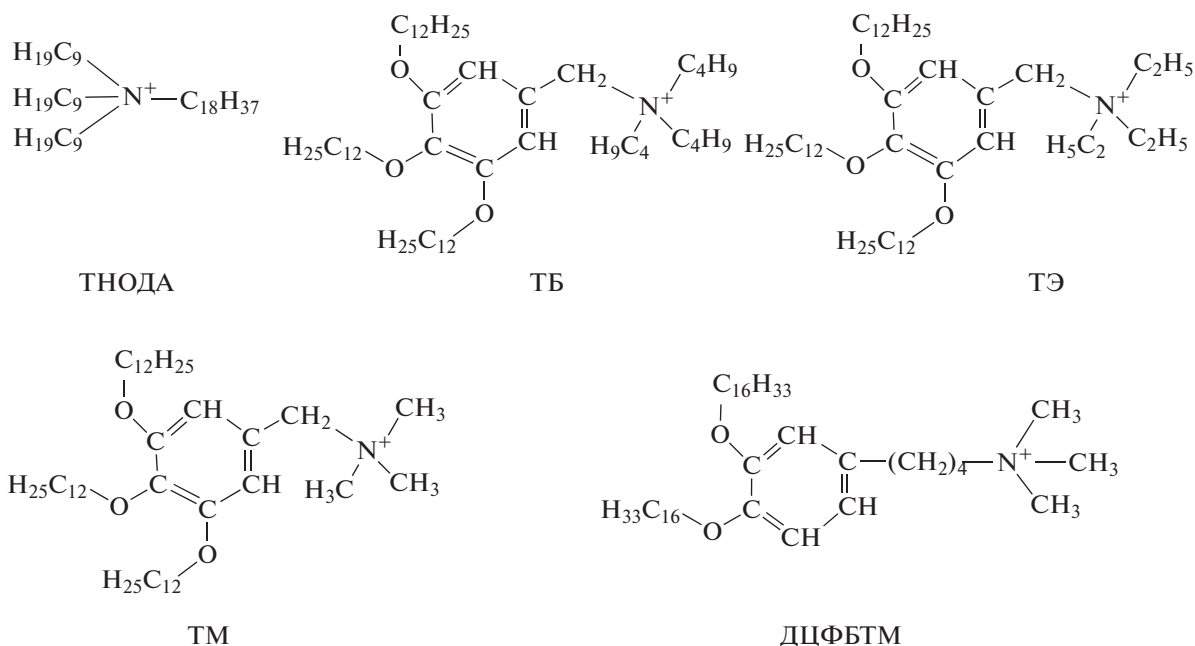


Схема 1. Структурные формулы катионов четвертичных аммониевых солей: тринилоктадециламмония (ТНОДА), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрибутиламмония (ТБ), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриэтиламмония (ТЭ), 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтриметиламмоний (ТМ), 4-(3,4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмония (ДЦФБТМ).

Все высшие ЧАС очищали в экстракционной системе гексан—ацетонитрил/изопропиловый спирт. Выбранные ЧАС существенно отличаются по стерической доступности обменного центра (четвертичного атома азота), так как содержат при нем углеводородные радикалы различной длины от C_1 до C_9 .

Использовали метиловый красный ч. д. а., толуол ч. д. а., NaCl х. ч., NaOH (фиксанал), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ х. ч., Na_2SO_4 ч. д. а., Na_2SO_3 ч. д. а., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а., $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (синтезирован по методике [18]), $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ х. ч., $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

х. ч., $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ч. д. а., Na_2SeO_4 ч., аммиак водный ос. ч.

Гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭ *n*-ТФАБК), был синтезирован на кафедре аналитической химии БГУ по методике [16].

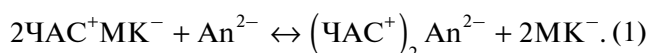
Экстракцию проводили в пробирках с притертыми пробками. Органическая фаза экстракционной системы представляла собой растворы ЧАС⁺МК⁻ ($c = 0.001$ М) в толуоле, водная фаза — растворы соответствующих солей с концентрацией от 5×10^{-4} до 1.0 М. pH в растворах всех солей поддерживали на уровне 9.8 ± 0.1 ,

так как предварительно было установлено, что коэффициент распределения P для МК в системе толуол–вода имеет постоянное значение 2×10^3 при $pH > 9.5$.

После установления концентрационного равновесия и расслаивания фазы экстракционной системы анализировали на содержание красителя фотометрически (спектрофлуориметр Solar CM2203) при 410 и 435 нм для органической и водной фаз соответственно. Значение молярного коэффициента поглощения для водного раствора МК составляет 2×10^4 , для толуольного раствора $ЧАС^+МК^- - (6.2 \pm 0.2) \times 10^3$.

Перевод ЧАС в форму $ЧАС^+МК^-$ осуществляли следующим образом: 100 мл 0.001 М толуольного раствора $ЧАС^+Cl^-$ обрабатывали несколько раз по 100 мл 0.005 М раствора $МК^-Na^+$ в делительной воронке (полноту перевода ЧАС в форму $ЧАС^+МК^-$ контролировали фотометрически до постоянства оптической плотности). Если ЧАС находились в бромидной или иодидной формах, то 100 мл их толуольных растворов предварительно обрабатывали 4 раза по 20 мл 5 М раствора NaCl, а затем промывали три раза по 100 мл дистиллированной воды.

Основная реакция анионообменной экстракции описывается уравнением:



Константы обмена анионов на стандартный хлорид-ион рассчитывали по соотношению:

$$K_{2Cl^-}^{An^{2-}} = \frac{[(R_3R^+N^+) _2 An^{2-}]_{org} [Cl^-]_{aq}^2}{[R_3R^+N^+ Cl^-]_{aq}^2 [An^{2-}]_{aq}}. \quad (2)$$

Существует возможность комплексообразования катионов натрия и двухзарядных анионов. Так, pK комплекса $NaSO_4^-$ равен 0.72, а комплекса $NaS_2O_3^- - 1.08$ [19]. В связи с этим провели предварительные исследования, в которых варьировали концентрации двухзарядных анионов, особенно сульфата и тиосульфата. В работе [20] для изучения анионообменных равновесий с участием сульфат-ионов использовали их постоянную концентрацию 0.9 М. Установлено, что при одинаковых концентрациях сульфата натрия и сульфата ам-

мония (например, 0.1 М) в случае $(NH_4)_2SO_4$ сульфат-ионами вытесняется в 1.5–2 раза больше ионов $МК^-$ из органической фазы по сравнению с Na_2SO_4 . По данным [3], комплексный ион $NaSO_4^-$ практически не экстрагируется ЧАС. Данных по константам нестойкости комплексов катиона аммония с изучаемыми анионами не найдено.

Установлено, что постоянные значения констант обмена $K(An^{2-}/2Cl^-)$ достигаются для концентраций ионов An^{2-} менее 5×10^{-3} М, что обусловлено уменьшением эффекта комплексообразования и, соответственно, увеличением активности обменивающихся анионов (следует отметить, что заметное влияние ионной силы на константы обмена для однозарядных ионов отсутствует [3]).

Зависимость константы обмена (для сульфат-ионов) от концентрации соли (ионной силы раствора, μ) описывается уравнением [3]:

$$\lg K_{2Cl^-}^{SO_4^{2-}} = \lg K_{2Cl^-}^{SO_4^{2-}} + 2.27 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}, \quad (3)$$

где $K_{2Cl^-}^{SO_4^{2-}}$ – константа ионного обмена, близкая к термодинамической.

В настоящей работе мы приводим концентрационные константы обмена, не учитывающие изменение концентраций двухзарядных ионов за счет образования комплексов Na^+ с An^{2-} , поскольку значения констант нестойкости комплексов Na^+ с An^{2-} , возможно, не являются достоверными (или таковые отсутствуют). Видимо, эти константы рассчитаны по изменению общей активности частиц в растворах соответствующих сульфатов или тиосульфатов [19]. Кроме того, сложно учитывать коэффициенты активности Na^+ , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $NaSO_4^-$ и др. на фоне комплексообразования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константы обмена двухзарядных анионов на хлорид-ион для “чисто” анионообменных систем. Значения констант обмена $K(Cl^-/МК^-)$ для различных ЧАС представлены ниже ($c(Cl^-) = 0.001$ М):

ЧАС	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ
$K(Cl^-/МК^-)$	6.8×10^{-4}	4.5×10^{-4}	1.8×10^{-4}	7.6×10^{-5}	5.2×10^{-5}

В табл. 1 представлены значения констант обмена $K(An^{2-}/2Cl^-)$ в зависимости от природы высшей ЧАС. Как видно, константы обмена сильно зависят от природы ЧАС, используемой в качестве анионообменника. Все ЧАС имеют радикалы достаточной длины для предотвращения их растворения в воде.

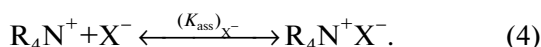
В связи с этим зависимость $K(An^{2-}/2Cl^-)$ от природы ЧАС нельзя объяснить изменением концентрации экстрагента или продукта экстракции.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с

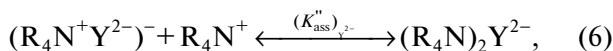
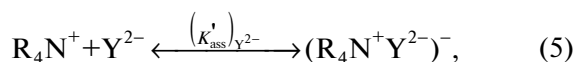
Таблица 1. Значения логарифмов констант обмена $K(\text{An}^{2-}/2\text{Cl}^-)$ для различных высших четвертичных аммониевых солей ($c_{\text{An}^{2-}} = 0.001 \text{ M}$)

Анион	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ
SO_4^{2-}	-2.4	-2.0	-0.3	1.2	2.0
SO_3^{2-}	-3.5	-3.0	-0.8	1.0	1.9
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-2.1	-1.9	-0.9	0.2	0.6
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-1.9	-2.2	-2.9	-3.3	-3.6
MoO_4^{2-}	-3.9	-3.7	-2.7	-1.4	-1.0
WO_4^{2-}	-5.0	-4.8	-4.0	-3.1	-2.6
HPO_4^{2-}	-3.0	-2.7	-1.1	0.4	0.8
SeO_4^{2-}	-2.9	-2.5	-0.1	1.6	2.2

обменивающимися анионами [4, 20–22]. Для однозарядных анионов процесс ассоциации протекает в соответствии с уравнением:



Для двухзарядных анионов процесс ассоциации идет в две стадии:



где $(K'_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}}$, $(K''_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}}$ – константы образования ассоциатов по уравнениям (5), (6) соответственно.

Тогда с учетом протекания процессов ассоциации константу обмена однозарядных анионов на двухзарядные можно записать в виде:

$$\lg K_{2\text{X}^-}^{\text{Y}^{2-}} = \lg K_{2\text{X}^-}^{\text{Y}^{2-}}(\text{ion}) + \lg \frac{(K'_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}} (K''_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}}}{(K_{\text{ass}})_{\text{X}^{2-}}^2} \quad (7)$$

Согласно теории Фуосса значения констант ионной ассоциации зависят от зарядов ассоциирующих ионов (z), их эффективных размеров (a) и диэлектрической проницаемости растворителя (ϵ):

$$\lg K_{\text{ass}} = 2.6 + 243 \left| z_{\text{An}^{2-}} z_{\text{R}_4\text{N}^+} \right| / \epsilon a + 3 \lg a \quad (8)$$

Анализ уравнения (8) позволяет объяснить влияние природы катиона ЧАС на относительную эффективность взаимодействия с одно- и двухзарядными анионами. Согласно данным [4] в случае контактных ионных пар, когда между ассоциированными ионами отсутствуют молекулы растворителя, значения параметров ближайшего подхода a между катионом ЧАС и анионом обычно находятся в пределах 4–8 Å. Таким образом, в растворителях с низкой ϵ (2.4 для толуола) определяющий вклад в величину константы ионной ассоциации вносит

второе слагаемое уравнения (8). В результате улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, сопровождающееся уменьшением параметра ближайшего подхода a , должно приводить к возрастанию констант ионной ассоциации. Из уравнения (8) также следует, что при сопоставимых размерах одно- и двухзарядных анионов влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величину первой константы ассоциации катиона ЧАС с двухзарядным анионом $(K'_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}}$ должно быть гораздо сильнее, чем на величину константы ассоциации с однозарядным анионом $(K_{\text{ass}})_{\text{X}^-}$ из-за большей величины заряда $z_{\text{Y}^{2-}}$.

При использовании ЧАС с четырьмя длинноцепочечными заместителями ионная ассоциация с двухзарядным анионом по второй стадии (уравнение (6)) существенно затруднена в силу стерических препятствий. Улучшение стерической доступности обменного центра должно сопровождаться резким уменьшением параметра ближайшего подхода второго катиона ЧАС к отрицательно заряженному ассоциату $[\text{ЧАС}^+ \text{Y}^{2-}]^-$. В результате возрастание второй константы ассоциации $(K''_{\text{ass}})_{\text{Y}^{2-}}$ может оказаться более значительным, чем увеличение $(K_{\text{ass}})_{\text{X}^-}$ для однозарядных анионов, для которых стерическая доступность обменного центра ЧАС в меньшей степени влияет на величину a .

Поскольку параметр ближайшего подхода a является в первом приближении аддитивной функцией радиусов аниона и катиона [22], очевидно, что влияние стерической доступности обменного центра ЧАС на величины констант ассоциации определяется размерами ассоциирующих анионов [23]. В частности, на примере однозарядных анионов показано [4], что более выраженные эффекты изменения величин констант ассоциации наблюдаются в случае анионов меньшего размера [23], что обуславливает нивелирование констант обмена.

Таблица 2. Значения констант обмена $K(\text{An}^{2-}/2\text{Cl}^-)$ для различных высших четвертичных аммониевых солей ($c_{\text{ГЭ } n\text{-ТФАБК}} = 0.002 \text{ M}$)

Анион	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ
SO_4^{2-}	2.6	2.7	3.2	3.6	3.9
SO_3^{2-}	2.0	2.3	3.1	3.4	3.6
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1.7	1.9	2.4	2.6	2.6
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	-0.5	-0.7	-1.0	-1.3	-1.3
MoO_4^{2-}	2.0	2.0	2.4	2.6	2.6
WO_4^{2-}	1.5	1.5	1.8	2.0	2.1
HPO_4^{2-}	2.2	2.2	2.5	2.8	2.9
SeO_4^{2-}	2.8	2.9	3.4	3.8	4.2

Константы обмена двухзарядных анионов на хлорид-ион для анионообменных систем, содержащих сольватирующую добавку – гептиловый эфир *n*-трифторацетилбензойной кислоты. Зна-

чения констант обмена $K(\text{Cl}^-/\text{МК}^-)$ для различных высших ЧАС (растворитель – толуол, $c_{\text{ГЭ } n\text{-ТФАБК}} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$) представлены ниже:

ЧАС	ТНОДА	ТБ	ТЭ	ТМ	ДЦФБТМ
$K(\text{Cl}^-/\text{МК}^-)$	2.9×10^{-4}	1.0×10^{-4}	8.2×10^{-5}	5.4×10^{-5}	3.0×10^{-5}

в табл. 2 представлены значения констант обмена $\kappa(\text{an}^{2-}/2\text{cl}^-)$ в зависимости от природы высшей час. видно, что введение сольватирующей добавки приводит, с одной стороны, к существенному увеличению констант обмена, а с другой, к их сильному нивелированию. например, для сульфит-, молибдат-, вольфрамат-ионов увеличение констант обмена достигает 5.5, 5.9, 6.5 порядков величины соответственно (ионообменник – тнода).

Так, например, для сульфит-ионов в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ константа обмена увеличивается на 1.4 порядка (табл. 2), тогда как в отсутствие ГЭ *n*-ТФАБК в органической фазе эффект стерической доступности достигает 5.4 порядков (табл. 1). Видимо, образование сольватной оболочки вокруг каждого из изучаемых анионов приводит к нивелированию эффекта стерической доступности ЧАС. Вместе с тем эффект проявляется, что обусловлено сохранением заряда сольвата –2.

Влияние размера двухзарядного неорганического аниона на величину эффекта стерической доступности высших четвертичных аммониевых солей. Данные табл. 1 и 2 также отражают влияние размера двухзарядного аниона на эффект стерической доступности обменного центра ЧАС. Ни-

же приведены радиусы серосодержащих двухзарядных анионов [23–25]:

Ион	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
Радиус, нм	0.204	0.218	0.251	0.325

Видно, что в ряду анионов $\text{SO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ происходит нивелирование эффектов, связанных с увеличением стерической доступности обменного центра как для “чисто” анионообменных систем (табл. 1), так и в присутствии в органической фазе сольватирующей добавки (табл. 2). Например, в ряду ТНОДА–ТБ–ТЭ–ТМ–ДЦФБТМ для сульфит-иона константа обмена увеличивается на 5.4 порядка, для сульфат-иона – на 4.4 порядка, для тиосульфат-иона – на 2.7 порядка (табл. 1).

Для $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ -иона обнаружена обратная зависимость: при переходе от ТНОДА к ДЦФБТМ происходит ослабление анионообменной экстракции, что обусловлено большим размером иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, который, согласно теории Фуосса, должен проявлять более высокое анионообменное сродство к стерически затрудненным ЧАС. Проявление такого анионообменного сродства тетрацио-

нат-ионами аналогично поведению больших по размеру металлокомплексных анионов [25–27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matveichuk Yu., Rakhman'ko E., Akayeu Ya., Stanishevskii D.* Ion-selective electrodes based on long-chain quaternary ammonium salts with enhanced steric accessibility, and their application for determination of hydrophilic double-charged inorganic anion // *Chem. Papers*. 2018. V. 72. № 3. P. 731.
2. *Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М.* Высшие четвертичные аммониевые соли со стерически затрудненным обменным центром: применение в разработке ионселективных электродов, обратимых к тиоцианатным комплексам металлов // *Журн. аналит. химии*. 2018. Т. 73. № 12. С. 922.
3. *Рахманько Е.М., Слобода Н.А., Лагунович С.А.* Анионообменная экстракция сульфат-ионов четвертичными и бис-четвертичными аммониевыми солями // *Журн. неорг. химии*. 1990. Т. 35. № 9. С. 2409.
4. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В., Окаев Е.Б.* Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию двухзарядных анионов // *Журн. физ. химии*. 2006. Т. 80. № 6. С. 1104.
5. *Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П., Слобода Н.А., Цвирко Г.А., Сенин П.В.* Анионообменная экстракция двухзарядных анионов растворами высших четвертичных аммониевых солей // *Весті академії навук Беларусі*. 1997. № 4. С. 9.
6. *Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Куйко Т.Н.* Тригалогенацетатселективные электроды на основе гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56. № 5. С. 523.
7. *Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Станишевский Л.С., Ясинецкий В.В.* Оксалатселективный электрод и его применение в анализе // *Журн. аналит. химии*. 2015. Т. 70. № 7. С. 758.
8. *Lomako S.V., Astepovich R.I., Nozdrin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Lei S., Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V.* Sulfate-selective and its application for sulfate determinations in aqueous solutions // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 562. №2. P. 216.
9. *Matveichuk Yu.V., Rakhman'ko E.M.* Influence of the QAS nature and size of a doubly charged hydrophilic inorganic ions on the analytical characteristics of $S_4O_6^{2-}$, SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ selective electrodes // *Anal. Chem. Lett*. 2017. V. 7. № 5. P. 647.
10. *Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П., Сенин П.В.* Сольватирующие свойства гексилового эфира *n*-трифторацетилбензойной кислоты и его аналогов в анионообменных экстракционных системах // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53. № 6. С. 585.
11. *Гулевич А.Л., Рахманько Е.М., Подтероб А.П.* Изучение сольватации гидрофильных анионов гексильным эфиром *n*-трифторацетилбензойной кислоты методом анионообменной экстракции // *Журн. физ. химии*. 1996. Т. 70. № 12. С. 2191.
12. *Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., Williams E.R.* Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011. V. 22. № 11. P. 1978.
13. *Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J., Gao Y.Q.* On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series // *Sci. China Chem.* 2014. V. 57. № 1. P. 36.
14. *Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С.* Применение кислотных красителей для определения констант анионообменных экстракционных равновесий // *Журн. неорг. химии*. 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
15. *Цыганов А.Р., Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л.* Анионообменная экстракция кислотных красителей солями тринилоктадециламмония // *Весті академії навук Беларусі*. 1997. № 4. С. 9.
16. *Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М., Окаев Е.Б.* Ионселективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей, обратимые к двухзарядным неорганическим анионам. Минск: БГУ, 2018. 239 с.
17. *Окаев Е.Б.* Синтез новых высоколипофильных четвертичных аммониевых солей с регулируемой стерической доступностью катионного центра // *Весті НАН Беларусі. Серыя хім. навук*. 2005. № 1. С. 53.
18. *Леснова Е.В.* Практикум по неорганическому синтезу. М.: Высшая школа, 1977. 168 с.
19. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
20. *Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В.* Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов // *Доклады НАН Беларусі*. 2003. Т. 47. № 6. С. 50.
21. *Fuoss R.M.* Ionic association. The equilibrium between ion pairs and free ions // *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 5059.
22. *Berns S., Fuoss R.M.* Electrolyte-solvent interaction. Tetra-alkylammonium tetraphenylborides in acetonitrile-carbon tetrachloride mixtures at 25° // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 5585.
23. *Roobotton H.K., Jenkins H.D.B.* Thermochemical radii of complex ions // *J. Chem. Educ.* 1999. V. 76. № 11. P. 1570.
24. *Marcus Yi.* Ionic Radii in Aqueous Solutions // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. P. 1475.
25. *Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С.* $Zn(NCS)_4^{2-}$ -селективные электроды на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС) // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68. № 4. С. 355.
26. *Егоров В.В., Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Ломако С.В., Ратько А.А.* Комплексные соединения металлов как перспективные ионофоры для создания анион-селективных электродов // *Коорд. химия*. 2002. Т. 28. № 10. С. 754.
27. *Рахманько Е.М., Качанович И.В., Таразевич М.Я.* Анионообменная экстракция роданидных комплексов цинка четвертичными аммониевыми солями различного строения // *Журн. неорг. химии*. 2006. Т. 51. № 10. С. 1773.