

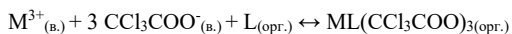
ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЇ КОМПЛЕКСІВ ТРИЗАРЯДНИХ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ З КРАУН-ЕТЕРАМИ

Дюбакін І. С., Кроніковський О. І.Національний університет харчових технологій, Київ, Україна
oleg.kronikovsky@gmail.com

В присутності літій трихлорацетату і краун-етерів в органічну фазу в різній мірі можуть переходити різнолігандні комплекси цілого ряду катіонів металів. Так, із одното двозарядних катіонів в присутності 18-краун-6 спостерігається екстракція хлороформом трихлорацетатів Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і Pb^{2+} . При цьому ступінь екстракції лишається практично незмінним від нейтральних розчинів аж до 1 М нітратної кислоти. Тризарядні катіони Бісмуту, Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму в присутності краун-етерів 18-краун-6, 15-краун-5 і дициклогексил-18-краун-6 та трихлорацетату літійю в різній мірі екстрагуються хлороформом із водних розчинів з $\text{pH} = 1-6$. З дибензо-18-краун-6 трихлорацетати тризарядних катіонів металів в помітній мірі хлороформом не вилучаються.

Введення в водну фазу великої кількості літій трихлорацетату призводить до зменшення константи розподілу 18-краун-6 між хлороформом і водою в відповідності з рівнянням Сеченова $\lg(D/P_0) = k \cdot c$. Значення k , рівне $-0,75 \pm 0,05$, значно нижче отриманого раніше для літій нітрату. Таким чином, літій трихлорацетат висолює 18С6 більш ефективно, ніж нітрат. Необхідно також враховувати, що підвищення кислотності розчину веде до зростання переходу 18С6 в органічну фазу за рахунок утворення асоціату з трихлорацетатною кислотою. Сама CCl_3COOH лише в незначній мірі переходить в хлороформ. При $\text{pH} > 3$ утворенням асоціату можна знехтувати. Тому для отримання констант екстракції комплексів тризарядних катіонів металів з 18С6 і CCl_3COOH експеримент проводили при $\text{pH} > 3$ з урахуванням зміни константи розподілу краун-етера.

Методом зміщення рівноваги було визначено, що за досліджуваних концентраційних умов в органічну фазу тризарядні катіони металів переходять в виді комплексів, що містять одну молекулу краун-етеру та три трихлорацетат-йони. Таким чином, процес екстракції в даному випадку можна відобразити слідующим рівнянням:



Відповідно, вираз для константи екстракції матиме вигляд:

$$K_{\text{ex}} = [\text{ML}(\text{CCl}_3\text{COO})_3]_{(орг.)} / [\text{M}^{3+}]_{(в.)}[\text{L}]_{(орг.)}[\text{CCl}_3\text{COO}^-]_{(в.)}^3$$

Виходячи із даних методу зміщення рівноваги, нами розраховані концентраційні константи екстракції K_{ex} комплексів РЗЕ з краун-етерами та трихлорацетат-йonom.

В присутності 18-краун-6 і CCl_3COOH при $\text{pH} = 1$ Бісмут також може бути кількісно переведений в органічну фазу. При розрахунку K_{ex} комплексу Ві-18С6-(CCl_3COO)₃ брали до уваги комплексоутворення Бісмуту з CCl_3COO^- в водній фазі та асоціацію 18-краун-6 з CCl_3COOH в органічній фазі, оскільки експеримент проводили при pH водної фази рівному 1.

Звертають на себе увагу досить значні розбіжності в значеннях констант екстракції трихлорацетатних комплексів РЗЕ з 18-краун-6. Встановлені кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів та рядом параметрів, що впливають на процес екстракції. Спостерігається хороша кореляція між $\lg K_{\text{ex}}$ і $1/r$. В випадку РЗЕ вплив розчинника та протийона на екстракцію навіть більший, ніж розмір порожнини краун-етера. Слід відмітити, що отримані величини констант екстракції добре корелюють зі значеннями констант стійкості комплексів РЗЕ з 18-краун-6 в метанолі.