

**КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЯ ЛАНТАНОЇДІВ
З КРАУН-ЕТЕРАМИ**Кроніковський О.¹, *Мисюк О.*¹, Стаднічук Н.²¹Національний університет харчових технологій, Київ, Україна²ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», Київ, Україна
oleg.kronikovsky@gmail.com

Необхідно відзначити, що для рідкісноземельних елементів неможливо побудувати такі ряди вибірковості, які відомі для екстракційних систем краун-етер – катіон лужного або лужно-земельного металу. В випадку лантаноїдів ряд вибірковості залежить не лише від будови краун-етера, а й від природи розчинника та протийона. Так найкраща екстракція хлороформом пікратів рідкісноземельних елементів спостерігалась для Pr і Nd для 15-краун-5, 18-краун-6 і дибензо-18-краун-6, в той же час як у хлористому метилени спостерігалась висока екстракція пікрату Sm для бензо-краун-етерів і La – для дициклогексил-18-краун-6. При екстракції нітратів РЗЕ бенzenом в присутності 18-краун-6 і дициклогексил-18-краун-6 залежність коефіцієнтів розподілу відповідних комплексів від атомного номера РЗ-йонів має два максимуми – для Ce – Nd і для Gd – Dy, а при вилученні трихлорацетатів лантаноїдів 1,2-дихлоретаном спостерігається монотонне зниження коефіцієнтів розподілу зі збільшенням атомного номера.

Нам виявилось цікавим отримати дані про склад та константи екстракції трихлорацетатів лантаноїдів в присутності краун-етерів. В якості розчинника нами був вибраний хлороформ, для якого отримані значення констант екстракції для значної кількості трихлорацетатних комплексів.

Тризарядні катіони Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму в присутності краун-етерів 18-краун-6, 15-краун-5 і дициклогексил-18-краун-6 та трихлорацетату літію в різній мірі екстрагуються хлороформом. Склад екстрагованих комплексів визначено методом зміщення рівноваги. Комплекси містять одну молекулу краун-етеру та три трихлорацетат-йони. Таким чином, процес екстракції можна відобразити слідуючим рівнянням: $M^{3+}_{(в.)} + 3 CCl_3COO^{-}_{(в.)} + L_{(орг.)} \leftrightarrow ML(CCl_3COO)_{3(орг.)}$. Виходячи із даних методу зміщення рівноваги, нами розраховані концентраційні константи екстракції комплексів РЗЕ з краун-етерами та трихлорацетат-йонном. При розрахунках враховували, що введення в водну фазу трихлорацетату літію веде до зниження коефіцієнта розподілу краун-етера між хлороформом та водою в відповідності рівнянню Сеченова $lgD/P_o = k$ (для 18-краун-6 $k = -0,75$). Стійкість бінарних комплексів РЗЕ з 18-краун-6 в воді незначна, тому утворенням їх в умовах нашого експеримента можна знехтувати. Асоціація трихлороцтової кислоти з краун-етерами при $pH > 3$ також незначна. Вплив йонної сили на активність йонів РЗЕ та трихлорацетат-йонів враховували з допомогою рівняння Девіс.

Отримані значення K_{ex} свідчать, що екстракційна здатність в трихлорацетатній системі знижується в ряду 18-краун-6 > дициклогексил-18-краун-6 >> дибензо-18-краун-6 для 18-членних макроциклів. Не зважаючи на те, що за радіусом йони Ln^{3+} , ближчі до 15-краун-5, ніж до 18-краун-6, однак екстракція 15-членими макроциклами значно менш ефективна. Звертає на себе увагу відмінність складу і констант екстракції трихлорацетатних і пікратних комплексів РЗЕ з 18-краун-6. Причиною цього може бути суттєво інша сольватація трихлорацетат-йона в хлороформі. В випадку РЗЕ вплив розчинника та протийона на екстракцію навіть більший, ніж розмір порожнини краун-етера.