



---

---

2021

# НАУКОВІ ПРАЦІ НАЦІОНАЛЬНОГО УНІВЕРСИТЕТУ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

**Том 27 № 3**

*Журнал  
«Наукові праці Національного університету харчових технологій»  
видається з 1938 року*

КИЇВ ✧ НУХТ ✧ 2021

## COMPLEX FORMATION AND EXTRACTION OF THREE-CHARGED METAL CATIONS IN THE PRESENCE OF CROWN ETHERS AND TRICHLOROACETIC ACID

O. Kronikovskii, D. Terechuk, O. Kronikovska

*National University of Food Technologies*

N. Stadnichuk

*L. I. Medved's research center of preventive toxicology, food and chemical safety, ministry of health*

---

**Key words:**

*Crownethers  
Extraction  
Metals  
Complexation*

**Article history:**

Received 27.04.2021  
Received in revised form  
11.05.2021  
Accepted 24.05.2021

**Corresponding author:**

O. Kronikovskii  
**E-mail:**  
oleg.kronikovsky@  
gmail.com

---

**ABSTRACT**

It was noted that for three-charged metal ions it is impossible to construct such selectivity series that are known for crown-ether extraction systems — alkali or alkaline earth metal. In case of lanthanides, the number of selectivity depends not only on the structure of the crown ether, but also based on the nature of the solvent and counterion. Thus, the best chloroform extraction of rare earth element picrates was observed for Pr and Nd for 15-crown-5, 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6, while in methylene chloride a high extraction of Sm picrate was observed for benzo-crown-ethers and La — for dicyclohexyl-18-crown-6. When extracting P3E nitrates with benzene in the presence of 18-crown-6 and dicyclohexyl-18-crown-6, the dependence of the distribution coefficients of the respective complexes on the atomic number of R3 ions has two maxima — for Ce — Nd and for Gd — Dy, and in the extraction of lanthanide trichloroacetates 1,2-dichloroethane has a monotonic decrease in partition coefficients with increasing atomic number.

Data on the composition and extraction constants of trichloroacetates of three-charged metal cations (Bismuth, Lanthanum, Cerium, Praseodymium and Neodymium) in the presence of a number of crown ethers were obtained. Chloroform was selected as the solvent, for which the values of extraction constants for a significant number of trichloroacetate complexes were obtained.

The composition of extracted complexes by the method of equilibrium shift was determined; the concentration and thermodynamic extraction constants of REE and Bismuth complexes with crown ethers and trichloroacetate ion were calculated. The research considered the correlations between the extraction properties of these systems and a number of parameters which affect the extraction process.

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЯ ТРИЗАРЯДНИХ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ У ПРИСУТНОСТІ КРАУН-ЕТЕРІВ І ТРИХЛОРАЦЕТАТНОЇ КИСЛОТИ

О. І. Кроніковський, Д. О. Терещук, О. П. Кроніковська

Національний університет харчових технологій

Н. О. Стаднічук

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя МОЗ України»

Необхідно відзначити, що для тризарядних йонів металів неможливо побудувати такі ряди вибірковості, які відомі для екстракційних систем краун-етер-катіон лужного або лужно-земельного металу. Для лантановидів 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, тоді 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 у 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, для Gd — Dy, а при вилученні трихлорацетатів лантановидів 1,2-дихлоретаном спостерігається монотонне зниження коефіцієнтів розподілу зі збільшенням атомного номера.

Отримано дані про склад та константи екстракції трихлорацетатів тризарядних катіонів металів (Бісмуту, Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму) в присутності ряду краун-етерів. Як розчинник був вибраний хлороформ, для якого отримані значення констант екстракції для значної кількості трихлорацетатних комплексів.

Методом зміщення рівноваги визначено склад екстрагованих комплексів; розраховані концентраційні та термодинамічні константи екстракції комплексів РЗЕ і Бісмуту з краун-етерами та трихлорацетат-йонном. Розглянуто кореляційні залежності між екстракційними властивостями систем і рядом параметрів, що впливають на процес екстракції.

**Ключові слова:** краун-етери, екстракція, метали, комплексоутворення.

**Постановка проблеми.** При розробці ефективних методик розділення та визначення катіонів металів в об'єктах навколишнього середовища досить часто використовується рідинна екстракція. Селективність екстракції значною мірою залежить від правильності підбору реагентів, розчинників та умов проведення процесу. Досить селективними реагентами при вилученні ряду металів зарекомендували себе макроциклічні краун-етери. У випадку жорстких катіонів лужних і лужноземельних металів спостерігаються гарні кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів і відповідністю розмірів порожнини краун-етера діаметра катіона-комплексоутворювача та між стійкістю внутрішньосферних комплексів у воді і значеннями констант екстракції органічними розчинниками — чим вища стійкість комплексів у воді, тим легше вони переходять в

органічну фазу. Тому цікаво отримати дані про склад та константи екстракції трихлорацетатів тризарядних катіонів металів у присутності краун-етерів.

Дослідженню закономірностей в таких екстракційних системах і присвячена ця стаття.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У літературі систематизовані дані щодо закономірностей екстракції одно- та двозарядних катіонів металів в екстракційних системах з використанням краун-етерів і монокарбонових кислот (Сапрыкин, Сафиулина, Магомедбеков & Тананаєв, 2011), що надало можливість розробки ряду методик їх селективного вилучення та визначення.

Для розробки методик розділення, вилучення та визначення тризарядних катіонів металів у таких екстракційних системах необхідно було дослідити та систематизувати вплив ряду факторів на екстракційну здатність цих систем, оскільки в літературі є лише розрізнені дані з цієї проблеми.

**Мета статті** полягає в дослідженні та аналізі факторів, що впливають на комплексоутворення тризарядних катіонів металів з краун-етерами та трихлорацетатом у воді та органічних розчинниках, встановленні складу та стійкості утворених комплексів з метою підбору умов кількісної і разом з тим селективної екстракції цих комплексів для розробки методик вилучення та подальшого визначення відповідних металів у різних об'єктах.

**Викладення основних результатів дослідження.** В присутності літій трихлорацетату і краун-етерів в органічну фазу можуть переходити різнолігандні комплекси цілого ряду катіонів металів. Так, із одно- та двозарядних катіонів в присутності 18-краун-6 спостерігається екстракція хлороформом трихлорацетатів  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$  (Сапрыкин, Сафиулина, Магомедбеков & Тананаєв, 2011). При цьому ступінь екстракції лишається практично незмінним від нейтральних розчинів аж до 1 М нітратної кислоти.

Введення у водну фазу великої кількості літій трихлорацетату призводить до зменшення константи розподілу 18-краун-6 між хлороформом і водою згідно 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 ( $-0,12 \pm 0,03$ ) (Якшин, Вилкова, Плужник-Гладьрь & Котляр, 2010) Тож літій трихлорацетат висолує 18С6 більш ефективно, ніж нітрат. Необхідно також ураховувати, що підвищення кислотності розчину веде до зростання переходу 18С6 в органічну фазу за рахунок утворення асоціату з трихлорацетатною кислотою (Сухан, Назаренко & Крониковский). Сама  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  лише в незначній мірі переходить у хлороформ: її розподіл кількісно описується константою розподілу  $P_{\text{HГХА}} = 0,065$  та константою димеризації в хлороформі  $K_{\text{дим}} = 26$ . Введення в систему 18С6 призводить до збільшення концентрації  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в хлороформі. Із даних про розподіл визначена константа асоціації 18С6 і  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в хлороформі [3]:

$$K_{\text{ас}} = [\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot 18\text{C6}]_o / [\text{CCl}_3\text{COOH}]_o \cdot [18\text{C6}]_o = 8,6 \cdot 10^2$$

При  $\text{pH} > 3$  утворенням асоціату можна знехтувати, тому для отримання констант екстракції комплексів катіонів металів з 18С6 і  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  експеримент проводили при  $\text{pH} > 3$  з урахуванням зміни константи розподілу краун-етера.

Тризарядні катіони Бісмуту, Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму в присутності краун-стерів 18-краун-6, 15-краун-5 і дициклогексил-18-краун-6 та трихлорацетату літію в різній мірі екстрагуються хлороформом із водних розчинів з рН = 1 – 6. В присутності дибензо-18-краун-6 трихлорацетати РЗЕ хлороформом майже не вилучаються.

Для створення оптимальної для екстракції кислотності (рН = 3 – 3,5) розчину вихідний 2,5 М розчин літій трихлорацетату готували нейтралізацією розчину трихлорацетатної кислоти відомої концентрації літій гідроксидом до рН 3 з подальшим доведенням до необхідного об'єму водою. Концентрація тризарядних іонів РЗЕ в кінцевому об'ємі не перевищувала  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Екстракцію вели при рівних об'ємах водної та органічної фаз. Окремим дослідом було визначено, що рівновага в екстракційних системах встановлюється протягом 3 хвилин. Для визначення рівноважної концентрації лантанодів в органічній фазі після екстракції проводили двократну реекстракцію їх ацетатним буферним розчином (рН = 3). Вміст РЗЕ в реекстракті знаходили спектрофотометричним методом з арсеназо-III ( $\lambda_{\max} = 665$  нм).

Методом зміщення рівноваги було визначено, що за досліджуваних концентраційних умов в органічну фазу лантанодиди переходять у вигляді комплексів, що містять одну молекулу краун-естеру та три трихлорацетат-йони. Встановлений склад сполук є аналогічним отриманому при екстракції дихлоретаном трихлорацетатів РЗЕ з 18-краун-6 (Абрамов, 2000) і відрізняється від отриманого при екстракції хлороформом піратів РЗЕ ( $ML_2A_3$ ) (Золотов, 2012).

Отже, процес екстракції тризарядних катіонів металів можна відобразити таким рівнянням:



Відповідно, вираз для константи екстракції матиме вигляд:

$$K_{ex} = [ML(CCl_3COO)_3]_{(орг.)} / [M^{3+}]_{(н.)}[L]_{(орг.)}[CCl_3COO^{-}]^3_{(н.)}$$

На основі даних методу зміщення рівноваги розраховані концентраційні константи екстракції  $K_{ex}$  комплексів РЗЕ з краун-естерами та трихлорацетат-йonom (табл. 1).

**Таблиця 1. Визначення константи екстракції комплексу  $La18C6(CCl_3COO)_3$ ; ( $C_{La} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л)**

C <sub>CCl<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></sub> ; моль/л	C <sub>18C6</sub> ; моль/л	D <sub>18C6</sub>	R, %	lgK <sub>ex</sub>	
				концентраційна	термодинамічна
0,4	0,020	2,91	20	2,42	4,31
0,5	0,020	2,46	30	2,38	4,30
0,6	0,020	2,07	42	2,40	4,33
0,7	0,020	1,75	52	2,39	4,32
0,8	0,020	1,47	64	2,47	4,38
0,9	0,020	1,24	69	2,44	4,32
1,0	0,020	1,05	76	2,49	4,33
1,0	0,002	1,05	26	2,54	4,38
1,0	0,006	1,05	48	2,48	4,32
1,0	0,010	1,05	63	2,52	4,36
1,0	0,014	1,05	71	2,53	4,37
1,0	0,020	1,05	76	2,49	4,33
1,0	0,030	1,05	82	2,47	4,31

$$\lg K_{\text{ex}}(\text{конц.}) = 2,33 \pm 0,04;$$

$$\lg K_{\text{ex}}(\text{терм.}) = 4,34 \pm 0,02.$$

При розрахунках враховували, що введення у водну фазу трихлорацетату літію веде до зниження коефіцієнта розподілу краун-етера між хлороформом та водою відповідно до рівняння Сеченова  $\lg D/P_0 = k$  (для 18-краун-6  $k = -0,75$ ). Стійкість бінарних комплексів РЗЕ з 18-краун-6 у воді незначна, тому утворенням їх в умовах нашого експерименту можна знехтувати. Асоціація трихлороцтової кислоти з краун-етерами при  $\text{pH} > 3$  також незначна. Вплив йонної сили на активність йонів РЗЕ і трихлорацетат-йонів урахувували з допомогою рівняння Девіс.

Зниження  $\text{tgr}$  від 3 до 1 є наслідком зв'язування  $\text{Bi}^{3+}$  в комплекс  $\text{BiCl}_3\text{COO}^{2-}$  у водній фазі та 18-краун-6 в асоціат з  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в органічній фазі при  $\text{pH} = 1$ . Так,  $\lg K_{\text{ex}}$  комплексу  $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$  (в присутності 1 М розчину  $\text{CCl}_3\text{COOLi}$ ) складає  $5,0 \pm 0,1$  (Кроніковський, Терещук, Фоменко & Кроніковська, 2019).

Відкореговані таким чином значення констант являють собою термодинамічні константи екстракції (табл. 2).

**Таблиця 2. Константи екстракції трихлорацетатних комплексів тризарядних йонів металів з краун-етерами хлороформом**

Краун-естер	Йон металу	Радіус йона; Å	$\lg K_{\text{ex}}$ (трихлорацетат)		$\lg K_{\text{ex}}$ (п'ікрат)
			концентраційна	термодинамічна	
18C6	$\text{La}^{3+}$	1,061	$2,33 \pm 0,04$	$4,34 \pm 0,02$	7,18
	$\text{Ce}^{3+}$	1,034	$1,96 \pm 0,02$	$3,83 \pm 0,01$	—
	$\text{Pr}^{3+}$	1,013	$1,46 \pm 0,03$	$3,34 \pm 0,01$	7,72
	$\text{Nd}^{3+}$	0,995	$0,71 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,02$	7,62
	$\text{Bi}^{3+}$	1,200	$5,0 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,1$	—
15C5	$\text{La}^{3+}$		$0,16 \pm 0,01$	$2,01 \pm 0,01$	5,78
	$\text{Nd}^{3+}$		$-0,80 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	6,84
DC18C6	$\text{La}^{3+}$		$1,66 \pm 0,01$	$3,51 \pm 0,01$	—
DB18C6	$\text{La}^{3+}$		$< -1$		4,85

Отримані значення  $K_{\text{ex}}$  свідчать, що екстракційна здатність у трихлорацетатній системі знижується в ряду 18-краун-6 > дициклогексил-18-краун-6 >> дибензо-18-краун-6 для 18-членних макроциклів. Незважаючи на те, що за радіусом йони  $\text{Ln}^{3+}$  ближчі до 15-краун-5, ніж до 18-краун-6, однак екстракція 15-членними макроциклами значно менш ефективна.

Привертають увагу досить значні розбіжності в значеннях констант екстракції трихлорацетатних комплексів РЗЕ з 18-краун-6. Спостерігається хороша кореляція між  $\lg K_{\text{ex}}$  і  $1/r$  (коефіцієнт кореляції складає  $-0,986$ ), а залежність логарифма константи екстракції від йонного радіуса добре описується рівнянням прямої:  $\lg K_{\text{ex}} = -27,2(1/r) + 30,07$ . При цьому необхідно враховувати, що йонний радіус  $\text{La}^{3+}$  значно нижчий за оптимальний для 18-краун-6 значення ( $1,30 - 1,35$  Å), тож константи екстракції закономірно знижуються зі зменшенням йонних радіусів. Для йонів лантаноїдів цей ефект більш помітний, ніж у випадку лужних і лужно-земельних металів. Так, для однозарядних катіонів лінійна залежність  $\lg K_{\text{ex}}$  три-

хлорацетатних комплексів з 18-краун-6 від (1/r) має нахил  $-7,5$  (коефіцієнт кореляції складає  $-0,996$ ), а для двозарядних катіонів —  $-15$  (коефіцієнт кореляції складає  $-0,992$ ). Видно, що нахил лінійної залежності пропорційний заряду центрального йона ( $-7,5$ ;  $-15$ ;  $-27$ ). В той же час такий хід залежності не включає йони  $\text{Bi}^{3+}$ , радіус яких приблизно такий же, як і  $\text{La}^{3+}$ , але значення  $\lg K_{\text{ex}} = 6,8$  — значно вище, ніж для Лантану. Якщо одним із факторів, що забезпечують кращу екстракцію  $\text{Tl}^+$  і  $\text{Pb}^{2+}$  порівняно з йонами  $\text{Rb}^+$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , є різниця в їх здатності до поляризації, то за аналогією можна допустити, що причиною кращої екстракції Бісмуту порівняно з Лантаном може також служити більш висока його здатність до поляризації. Опосередкованим доказом цього є хороша кореляція між  $\lg K_{\text{ex}}$  тризарядних катіонів металів і значеннями йонної рефракції (Александров, Курносів, Папкова & Асопова): коефіцієнт кореляції складає  $0,996$ . Водночас екстраполяція такої залежності на значення йонної рефракції йона  $\text{Bi}^{3+}$  дає значення константи екстракції, що на кілька порядків перевищує отриману величину. Тож модель має враховувати залежність екстракційних властивостей, щонайменше, від двох параметрів.

Помітною є відмінність складу і констант екстракції трихлорацетатних і пікратних комплексів РЗЕ з 18-краун-6 (табл. 2). Причиною цього може бути суттєво інша сольватація трихлорацетат-йона в хлороформі. Існує також імовірність, що трихлорацетат-йон, аналогічно нітрату, входить до внутрішньої координаційної сфери комплексів, чим ускладнює приєднання другої молекули краун-етера. Координація пірат-йона до центрального атома малоімовірна, що дає змогу тризарядному йону РЗЕ додатково координуватися другою молекулою краун-етеру. В цьому разі пірат-йон може координуватися в зовнішню сферу.

У випадку РЗЕ вплив розчинника та протийона на екстракцію навіть більший, ніж розмір порожнини краун-етера. Так, для екстракції пікратних комплексів оптимальним і для 18-краун-6, і для 15-краун-5 виявився  $\text{Pt}^{3+}$ , а для три хлорацетатних —  $\text{La}^{3+}$ . Це пояснюється тим, що йони  $\text{La}^{3+}$  не проникають у площину краун-етера (Якшин В. В., 2001). Таке пояснення можливе для пірату, але для трихлорацетату воно є сумнівним у зв'язку з помітною залежністю величини  $K_{\text{ex}}$  від йонного радіуса та здатності до поляризації тризарядного йона РЗЕ. Слід відмітити, що отримані величини констант екстракції добре корелюють зі значеннями констант стійкості комплексів РЗЕ з 18-краун-6 в метанолі (Золотов, 2012). Це може бути опосередкованим підтвердженням утворення внутрішньосферних комплексів. Сольватуюча здатність дициклогексил-18-краун-6, зважаючи на його більшу гідрофобність, має бути значно вищою, ніж для 18-краун-6, однак спостерігається зворотній ефект: константа екстракції комплексу  $\text{La}^{3+}$  з дициклогексил-18-краун-6 дещо нижча, ніж з 18-краун-6. Цей результат добре узгоджується з більш низьким значенням константи стійкості комплексу  $\text{La}^{3+}$  з дициклогексил-18-краун-6.

### **Висновки**

Тризарядні катіони Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму в присутності краун-етерів 18-краун-6, 15-краун-5 і дициклогексил-18-краун-6 та трихлорацетату літійу в різній мірі екстрагуються хлороформом. В присутності 18-краун-6 і

$\text{CCl}_3\text{COOH}$  при  $\text{pH} = 1$  Бісмут також може бути кількісно переведений в органічну фазу.

Методом зміщення рівноваги визначено склад екстрагованих комплексів. На основі даних методу зміщення рівноваги розраховані концентраційні та термодинамічні константи екстракції комплексів РЗЕ і Бісмуту з краун-етерами та трихлорацетат-йоном. Встановлені кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів і рядом параметрів, що впливають на процес екстракції.

### **Література**

Сапрыкин, Ю. В., Сафиулина, А. М., Магомедбеков, Э. П., Тананасв, И. Г. (2011). Экстракция цезия краун-эфирами в различных средах. *Успехи в химии и химической технологии*, XXV(7), 33—37.

Якшин, В. В., Вилкова, О. М., Плужник-Гладырь, С. М., Котляр, С. А. (2010). Краун-эфир в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы*, 3(2—3), 114—120.

Сухан, В. В., Назаренко, А. Ю., Крониковский, О. И. (1989). Двухфазные экстракционные системы на основе ассоциатов трихлоруксусной кислоты с полиэфирами. *Украинский химический журнал*, 55(11), 1188—1191.

Абрамов, А. А. (2000). Экстракция катионов краун-эфирами. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, 41(1), 3—15.

Золотов, Ю. А. (2012) *Основы аналитической химии. Методы химического анализа*. М.: Высшая школа.

Крониковський, О. І., Терепук, Д. О., Фоменко, В. В., Крониковська, О. П. (2019). Особливості комплексоутворення та екстракції вісмуту в системі  $\text{Bi}^{3+}$  — 18-краун-6 —  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ . *Наукові праці НУХТ*, Т. 25, № 4. С. 225—231.

Александров А. И., Курносое А. В., Пашкова Т. В., Акопова О. Б. (2005). Исследование структуры некоторых краун-эфиров в объемных образцах и пленках Ленгмюра-Блоджетт. *Химия и химическая технология*, 8(5), 38—43.

Якшин, В. В. (2001). Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Химия и технология экстракции*, 1, 39—47.