

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

9

МОСКВА · 1987

УДК 546.815

НАЗАРЕНКО А. Ю., БРОНИКОВСКИЙ О. И., СУХАН В. В.

ЭКСТРАКЦИЯ КАРБОКСИЛАТОВ СВИНЦА В ПРИСУТСТВИИ
ПОЛИЭФИРОВ 18-КРАУН-6 И ПЭГ-1500

Определены константы экстракции хлороформом комплексов свинца с 18-краун-6 и анионами азотной, трихлорацетатной, капроновой, бромкапроновой и бромпропионовой кислот. Замена хлороформа дихлорэтаном либо хлористым метиленом лишь незначительно изменяет константу экстракции, применение ациклического полиэфира ПЭГ-1500 приводит к снижению ее на четыре порядка.

Экстракция карбоксилатов свинца хлороформом изучена в [1–3]. Для количественной экстракции свинца применялись высокие (1–2 моль/л) концентрации карбоновых кислот: в этих условиях одновременно со свинцом экстрагируются многие металлы. Ранее сообщалось о возможности значительного улучшения экстракции карбоксилатов Cu, Ni и Co путем введения в систему макроциклических лигандов [4]. Представлялось интересным исследовать возможность улучшения условий экстракции свинца с помощью полиэфиров макроциклического либо ациклического строения, которые оказались эффективными экстрагентами свинца в системах с анионами красителей [5–8] и неорганическими анионами [10–12]. О синергической экстракции щелочных и щелочно-земельных металлов смесями полиэфиров и карбоновых кислот сообщалось в [13–15].

В работе применяли 18-краун-6 производства ИОХ СО АН СССР и ПЭГ-1500 («Мерк»), водные растворы этих реагентов готовили по навеске. Исходные растворы нитрата свинца «х.ч.», карбоновых кислот и азотной кислоты «ч.д.а.» стандартизовали титриметрическими методами. Органические растворители очищали, как и ранее [5], многократной промывкой водой. Содержание свинца в водной и органических фазах определяли атомно-абсорбционным методом на ААС С-302 (длина волны 283,3 нм, пламя пропан – бутан – воздух). Величину pH контролировали на pH метре ЭВ-74. Экстракцию проводили при равных объемах водной и органической фаз, температура составляла 290 ± 1 К.

В отсутствие сольватирующих добавок не обнаружено заметной ($\approx 1\%$) экстракции свинца из 0–2 моль/л растворов азотной и трихлоруксусной кислот и 0–0,1 моль/л. растворов бромпропионовой кислоты; 0,05 моль/л растворы бромкапроновой и капроновой кислот заметно экстрагируют свинец в слабокислой среде (рис. 1, кривые 1–2). Введение в систему 18-краун-6 приводит к образованию хорошо экстрагируемых хлороформом соединений (рис. 1, кривые 3–8). В случае карбоновых кислот можно подобрать условия количественной экстракции свинца; для HNO_3 максимально достижимая экстракция составляет $\approx 85\%$.

Исследована зависимость степени извлечения свинца от концентрации компонентов. Как и в ранее изученных комплексах, свинец координирует одну молекулу 18-краун-6 (рис. 2), что подтверждается как методом молярных отношений, так и логарифмическим методом. Аналогично установлено, что в состав экстрагирующегося соединения входят два аниона. Таким образом, с учетом комплексообразования в водной фазе и распределения лигандов между органическим растворителем и водой, в си-

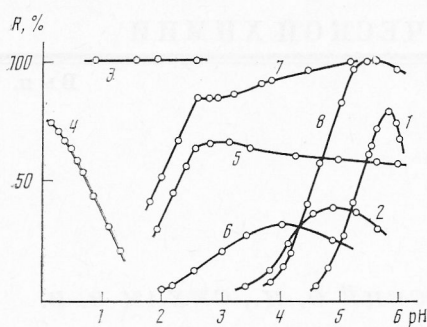


Рис. 1

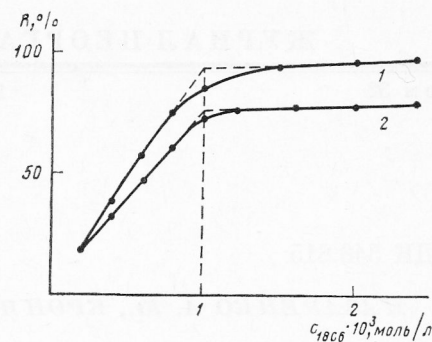
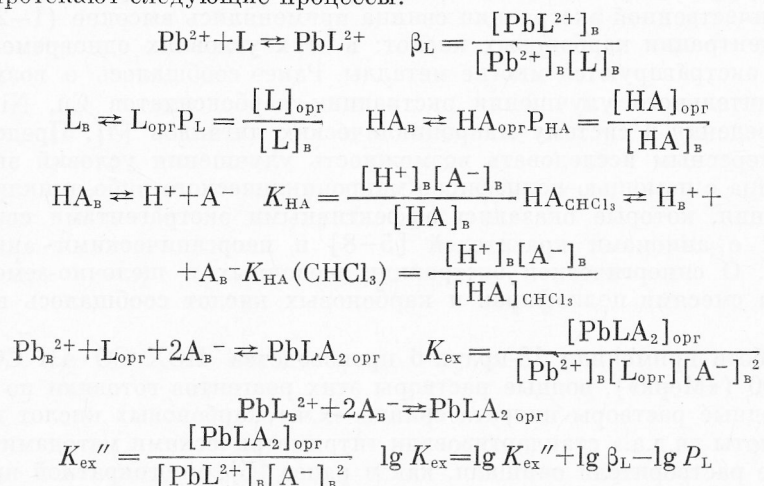


Рис. 2

Рис. 1. Экстракция хлороформными растворами капроновой (1) и бромкапроновой кислот (2). Экстракция кислотами в присутствии 18-краун-6: 3 - трихлорацетатная; 4 - азотная; 5, 6 - бромпропионовая; 7 - бромкапроновая; 8 - капроновая. Исходные концентрации, моль/л: свинца - $1 \cdot 10^{-3}$, кислот - $5 \cdot 10^{-2}$ (3); $6,2 \cdot 10^{-2}$ (5); $1,8 \cdot 10^{-2}$ (6); $5 \cdot 10^{-2}$ (2, 7); $5,1 \cdot 10^{-2}$ (1, 8); 18-краун-6 - $5 \cdot 10^{-3}$

Рис. 2. Зависимость степени экстракции трихлорацетата (1) и бромкапроната свинца (2) от концентрации 18-краун-6. Исходные концентрации: свинца - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, кислот - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

стеме протекают следующие процессы:



В условиях нашего эксперимента с учетом констант димеризации карбоновых кислот [1, 2] образованием димеров можно пренебречь. Аналогично в разбавленных растворах можно пренебречь межлигандным взаимодействием, которое является причиной снижения экстракции при высоких концентрациях кислот (например, при $c_{\text{HNO}_3} > 2$ моль/л [12]). При расчете принимали $\lg \beta_{\text{L}} = 4,27$ [18], значения K_{ex} приведены в табл. 4. Задавая экспериментально полученные значения концентраций свинца в водной и органической фазах при известных общих концентрациях компонентов и pH, вычисляли равновесные концентрации компонентов в обеих фазах с самосогласованием их с точностью до третьей значащей цифры. Исходя из полученных равновесных концентраций, вычисляли K_{ex}'' . Эксперимент проводили в условиях, когда большая часть находящегося в водной фазе свинца связана в комплекс с 18-краун-6 (табл. 1-4), что существенно снижает влияние погрешности в значениях P_{L} и β_{L} . В то же время данные, полученные в условиях, когда лишь незначительная часть свинца связана в бинарный комплекс (табл. 3), также согласуются с остальными: следовательно, принятые значения P_{L} и β_{L} применимы в условиях нашего эксперимента.

Полученные таким образом концентрационные константы зависят от ионной силы: ранее [7] было показано, что зависимость эта при $\mu < 0,7$

Таблица 1

Определение K''_{ex} комплекса $Pb18C6(NO_3)_2$ $c_{18C6} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $c_{Pb} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

c_{HNO_3} , моль/л	R, %	$\lg K''_{ex}$	$\lg K''_{ex}$ (терм)
0,050	16,0	1,92	2,45
0,073	22,5	1,77	2,37
0,10	31,0	1,70	2,37
0,12	31,0	1,52	2,22
0,20	56,0	1,54	2,41

Примечание: $\lg K''_{ex} = 2,35 \pm 0,10$; $\lg K_{ex} = 5,82$.

Таблица 2

Определение константы экстракции комплекса $Pb18C6(TXA)_2 \cdot p K_{HA} = 0,66$

pH	c_{18C6}	c_{Pb}	c_{TXA}	R, %	$\lg K''_{ex}$	$\lg K''_{ex}$ (терм)
	моль/л					
1,18	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,02	44	4,18	4,57
			0,03	50	3,93	4,35
			0,10	87	3,73	4,40
1,45	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0	0,05	70	3,79	4,33
0,05			62	3,86	4,40	
2,01	$2 \cdot 10^{-4}$	0	0,01	36	4,40	4,67
			0,02	56	4,17	4,56
			0,03	68	4,05	4,47
2,13	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,04	75	3,95	4,43
			0,01	56	4,25	4,52
			0,02	82	4,18	4,57
			0,03	94	4,34	4,74
			0,05	95	4,14	4,67

Примечание: $\lg K''_{ex} = 4,55 \pm 0,10$; $\lg K_{ex} = 8,02$.

Таблица 3

Определение K_{ex} комплекса $Pb18C6(BRK)_2 \cdot c_{18C6} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $p K_{HA}(CHO_3) = 4,42$

pH	c_{Pb}	$c_{BRK} \cdot 10^6$	R, %	$\lg K''_{ex}$	
	моль/л				
3,04	$1 \cdot 10^{-3}$	2	8,0	7,20	
2,96		4	16,2	7,11	
2,93		6	24,5	7,04	
2,90		8	33,0	7,04	
2,88		10	41,0	7,04	
2,88		12	50,0	7,04	
2,86		16	66,0	7,12	
2,88		20	78,0	7,18	
2,00		$1 \cdot 10^{-4}$	50	40,0	7,25
2,24			50	67,0	7,26
2,59	50		83,0	7,01	

Примечание: $\lg K''_{ex} = 7,10 \pm 0,08$; $\lg K''_{ex}$ (терм) = 7,2; $\lg K_{ex} = 10,67$.

удовлетворительно описывается уравнением Дэвис. Полученные с учетом уравнения Дэвис термодинамические константы экстракции приведены в табл. 1–4.

По кривым экстракции свинца из разбавленных (0,05 моль/л) растворов капроновой и бромкапроновой кислот можно оценить константы

Таблица 4

Термодинамические константы экстракции комплексов

Растворитель	18-краун-6			ПЭГ-1500	
	P _L	lg K'' _{ex}	lg K _{ex}	P _L	lg K _{ex}
CHCl ₃	6,3 [17]	4,55±0,10	8,02	25 [8]	4,2±0,1
CH ₂ Cl ₂	4,5 [9]	4,7±0,1	8,3		4,6±0,1
C ₂ H ₄ Cl ₂	1,1 [16]	3,88±0,05	8,21		

Таблица 5

Термодинамические константы экстракции карбоксилатов свинца

Карбоновая кислота	lg K'' _{ex}				
	PbA ₂	PbA ₂ ·2HA	Pb18C6A ₂	Pb18C6A ₂ ·2HA	lg K _{пр}
Капроновая	—	7,0±0,1	—	8,3±0,2	4,8
Бромкапроновая	2,33±0,05	—	7,2±0,1	—	8,4
Бромпропионовая	<1	<4	3,2±0,2	7,4±0,2	>6

экстракции бинарных комплексов

$$\text{PbA}_2 \cdot 2\text{HA} \left(K_{\text{ex}}'' = \frac{[\text{PbA}_2 \cdot 2\text{HA}]_{\text{орг}}}{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{в}} [\text{A}^-]_{\text{в}}^2 [\text{HA}]_{\text{орг}}^2} \right) \text{ и } \text{PbA}_2 \left(K_{\text{ex}}'' = \frac{[\text{PbA}_2]}{[\text{Pb}^{2+}] [\text{A}^-]^2} \right).$$

Наибольшей константой экстракции обладает капронат свинца: в то же время константа экстракции соответствующего комплекса с 18-краун-6 существенно ниже, чем в случае бромкапроната. Как в случае капроновой, так и в случае бромкапроновой кислот рН_{max} примерно соответствует рK_{HA} (CHCl₃) — это позволяет предполагать, что в состав экстрагирующихся соединений входит равное число карбоксилат-ионов и молекул соответствующей карбоновой кислоты, т. е. экстрагируются комплексы PbA₂·2HA и PbLA₂·2HA. Для капроната свинца это совпадает с данными экстракции PbA₂·2HA из концентрированных (1 моль/л) растворов капроновой кислоты [1, 2].

Из кривых экстракции (рис. 1) и зависимости степени экстракции от концентраций компонентов определены значения K_{ex} образующихся комплексов. Экспериментальные данные для бромкапроновой кислоты (табл. 3) согласуются с предположением об отсутствии в условиях эксперимента (с_{БКК} < 0,05 моль/л) дополнительной сольватации. В случае бромпропионовой кислоты экстрагируется как несольватированный (рН > 4), так и сольватированный (рН 2–4) комплекс (рис. 1, кривые 5, 6). В табл. 5 приведены полученные значения констант.

Удобной характеристикой синергетического действия макроциклического полиэфира является константа $K_{\text{пр}} = \frac{[\text{PbLA}_2]_{\text{орг}}}{[\text{PbA}_2]_{\text{орг}} [\text{L}]_{\text{орг}}} = \frac{K_{\text{ex}}(\text{PbLA}_2)}{K_{\text{ex}}(\text{PbA}_2)}$

описывающая равновесие PbA₂+L⇌PbLA₂. Значения lg K_{пр} приведены в табл. 5 (для трихлорацетатной и азотной кислот возможна только оценка: lg K_{пр} > 10). Видно, что наименьшее синергетическое действие наблюдается в случае капроновой кислоты. В этом случае 18-краун-6 замещает во внутренней координационной сфере две молекулы капроновой кислоты: очевидно, энергетически это менее выгодно, чем замещение растворителя. Бромкапроновая кислота, имеющая объемный гидрофобный заместитель в альфа-положении, способна экстрагировать комплекс Pb18C6²⁺ при концентрациях, когда дополнительная сольватация еще не наблюдается. В то же время заместитель (атом брома) существенно затрудняет присоединение дополнительных лигандов к комплексу, создавая стерич-

ческие препятствия. Сольватирующая способность нитрата и трихлорацетатной кислоты низка, поэтому присоединения их к комплексу не наблюдается.

Ациклический полиэфир ПЭГ-1500, содержащий в среднем 35 полиоксиэтиленовых звена, также способен количественно извлекать трихлорацетат свинца. Так как β_L в этом случае относительно невелика, а $P_L=25$ [8] и существенно выше, чем для 18-краун-6, то концентрация бинарных комплексов Рв ПЭГ²⁺ в водной фазе пренебрежимо мала. Более надежной является в этом случае константа K_{ex} , которая, однако, существенно ниже, чем для 18-краун-6. Нитратные комплексы в заметной степени ПЭГ-1500 не извлекает.

Своеобразно влияние растворителя на константы экстракции трихлорацетатов свинца (табл. 4). Величина $\lg K_{ex}''$ растет в ряду $C_2H_4Cl_2 < CHCl_3 < CH_2Cl_2$. Этот же ряд наблюдается для экстракции комплексов свинца с 18-краун-6 и полиэтиленгликолями в присутствии анионов пикрата либо органических красителей [5, 8]. В то же время в случае анионов пикрата и метанилового желтого при замене $C_2H_4Cl_2$ на $CHCl_3$ и $CHCl_3$ на CH_2Cl_2 константа экстракции увеличивается примерно на порядок: в случае трихлорацетата эти изменения заметно меньше. Значение K_{ex} для Рв18С6(ТХА)₂ меняется в ряду $CHCl_3 < C_2H_4Cl_2 < CH_2Cl_2$, причем различия едва превышают ошибку эксперимента. Следует отметить, что для системы нитрат свинца — дидиклогексил-18-краун-6 оптимальным растворителем оказался $CHCl_3$; другие хлорорганические растворители экстрагировали свинец заметно хуже. Таким образом, трихлорацетат свинца занимает промежуточное положение между нитратом и пикратом как в ряду абсолютных значений констант, так и по закономерности изменения констант экстракции при замене растворителя.

Таким образом, галоидкарбоновые кислоты в смеси с 18-краун-6 являются эффективным экстрагентом для свинца, позволяющим количественно извлекать его в органическую фазу в широком интервале кислотности — от сильнокислых растворов до нейтральных. В качестве растворителя удобны различные хлорсодержащие углеводороды; оптимальным является хлористый метилен. Незамещенная кислота (капроновая) также эффективно экстрагирует свинец, но синергетическое действие краун-эффира в этом случае заметно ниже.

Литература

1. Сухан В. В., Пятницкий И. В., Франковский В. А., Ищенко В. Б. // Укр. хим. журн. 1978. Т. 44. № 6. С. 653.
2. Сухан В. В. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Киев: КГУ, 1980.
3. Rietsch R. // Anal. chim. acta. 1971. V. 53. № 2. P. 287.
4. Сухан В. В., Горлач В. Ф., Назаренко А. Ю. и др. // Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 9. С. 956.
5. Алексюк Н. П., Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 12. С. 2176.
6. Sekine T., Shioda K., Hasegawa Y. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. V. 49. P. 571.
7. Назаренко А. Ю., Гуриченко Н. И. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 1. С. 52.
8. Назаренко А. Ю., Пятницкий И. В. // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. № 4.
9. Kolthoff I. M. // Canad. J. Chem. 1981. V. 59. № 10. P. 1548.
10. Якшин В. В., Коршунов М. Б., Толмачова М. Т. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 3. С. 469.
11. Якшин В. В., Коршунов М. Б., Ласкорин Б. Н. // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2320.
12. Ласкорин Б. Н., Якшин В. В. // Журн. Всес. хим. о-ва. 1985. Т. 30. № 5. С. 579.
13. McDowell W. J., Case G. N., Aldrup D. W. «ISEC'83 Intern. Solvent Extraction Conf.». Denver, 1983. 455 p.
14. Biehl M. P., Izatt R. M., Lamb J. D., Christensen J. J. // Separ. Sci. and Technol. 1984. V. 17. № 2. P. 289.
15. Clark G. A., Izatt R. M., Christensen J. J. Separ. Sci. and Technol. 1983. V. 18. № 14—15. P. 1473.
16. Noguchi H., Nakamura H., Nagamatsu M., Yoshio M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1982. V. 55. № 1. P. 156.
17. Lamb J. D., King J. E., Christensen J. J., Izatt R. M. // Analyt. Chem. 1981. V. 53. № 13. P. 2127.
18. Izatt R. M., Terry R. E., Haymore B. L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 24. P. 7620.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
15.V.1986