

Ministry of Education and Science of Ukraine

National University of Food Technologies

89

**International scientific conference
of young scientist and students**

**"Youth scientific achievements
to the 21st century nutrition
problem solution"**

April, 3-7 2023

Part 2

Kyiv, NUFT, 2023

4. Комплекси тризарядних катіонів металів з краун-етерами та їх екстракція органічними розчинниками

Ірина Сєдова, Олег Кроніковський

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

Вступ. Робота присвячена дослідженню комплексоутворення в системі Me^{3+} - 18-краун-6 - CCl_3COOH з метою встановлення можливості використання її для селективного екстракційного вилучення та послідуочого визначення вмісту цих металів в об'єктах навколишнього середовища.

Матеріали і методи. Розчини краун-етерів ("Aldrich") готували за точною наважкою, вихідні розчини нітратів металів "х.ч." стандартизували титриметрично. Розчин трихлорацетатної кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Вміст Me^{3+} в реекстракті знаходили спектрофотометричним методом з арсеназо-III.

Результати. Для отримання констант екстракції комплексів тризарядних катіонів металів з 18C6 і CCl_3COOH експеримент проводили при $\text{pH} > 3$ (з метою запобігання переходу CCl_3COOH в виді асоціату з 18C6 в органічну фазу) з урахуванням зміни константи розподілу краун-етера за даних умов.

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



Відповідно, вираз для константи екстракції матиме вигляд:

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

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

При розрахунку K_{ex} комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ 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 рН водної фази рівному 1.

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

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

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 літію в різній мірі екстрагуються хлороформом. В присутності 18-краун-6 і CCl_3COOH при $\text{pH} = 1$ Бісмут також може бути кількісно переведений в органічну фазу.