

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

I Міжнародна науково-практична конференція

“Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”

30 листопада 2022 року

КИЇВ НУХТ 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ



**I Міжнародна науково-практична
конференція**

“Актуальні проблеми хімії та хімічної технології”

30 листопада 2022 року

КИЇВ НУХТ 2022

7. КОМПЛЕКСИ ТРИЗАРЯДНИХ КАТІОНІВ МЕТАЛІВ З КРАУН-ЕТЕРАМИ ТА ЇХ ЕКСТРАКЦІЯ ОРГАНІЧНИМИ РОЗЧИННИКАМИ

Олег Кроніковський¹, Наталія Стаднічук²

Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна

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

Вступ

В присутності літій трихлорацетату і краун-етерів в органічну фазу в різній мірі можуть переходити різнолігандні комплекси цілого ряду катіонів металів. Так, із одно- та 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 літій в різній мірі екстрагуються хлороформом із водних розчинів з $\text{pH} = 1 - 6$. В присутності дибензо-18-краун-6 трихлорацетати РЗЕ в помітній мірі хлороформом не вилучаються.

Матеріали і методи

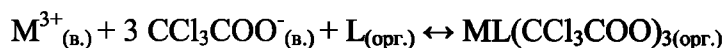
Розчини краун-етерів (“Aldrich”) готували за точною наважкою, вихідні розчини нітратів металів “х.ч.” стандартизували титрометрично. Розчин трихлорацетатної кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Вміст металів в водній та органічній фазах визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі “Сатурн-3П-1” (полум’я пропан-бутан – повітря). Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі ЭВ-74 зі скляним електродом. Концентрація трьохзарядних йонів РЗЕ в кінцевому об’ємі не перевищувала $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Екстракцію вели при рівних об’ємах водної та органічної фаз. Для визначення рівноважної концентрації лантаноїдів в органічній фазі після екстракції проводили двократну реекстракцію їх ацетатним буферним розчином ($\text{pH} = 3$). Вміст РЗЕ в реекстракті знаходили спектрофотометричним методом з арсеназо-III ($\lambda_{\text{max}} = 665$ нм).

Результати

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 висолує 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 18C6 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 лантаноїди переходять в виді комплексів, що містять одну молекулу краун-етеру та три трихлорацетат-йони. Таким чином, процес екстракції тризарядних катіонів металів можна відобразити слідуєчим 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-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 pH 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 Ln^{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 $\lg K_{\text{ex}}$ 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 літійу 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.

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