

**SCI-CONF.COM.UA**

**MODERN RESEARCH  
IN WORLD SCIENCE**



**PROCEEDINGS OF VII INTERNATIONAL  
SCIENTIFIC AND PRACTICAL CONFERENCE  
OCTOBER 2-4, 2022**

**LVIV  
2022**

# **MODERN RESEARCH IN WORLD SCIENCE**

Proceedings of VII International Scientific and Practical Conference

Lviv, Ukraine

2-4 October 2022

**Lviv, Ukraine**

**2022**

**UDC 001.1**

The 7<sup>th</sup> International scientific and practical conference “Modern research in world science” (October 2-4, 2022) SPC “Sci-conf.com.ua”, Lviv, Ukraine. 2022. 1320 p.

**ISBN 978-966-8219-86-3**

The recommended citation for this publication is:

*Ivanov I. Analysis of the phaunistic composition of Ukraine // Modern research in world science. Proceedings of the 7th International scientific and practical conference. SPC “Sci-conf.com.ua”. Lviv, Ukraine. 2022. Pp. 21-27. URL: <https://sci-conf.com.ua/vii-mizhnarodna-naukovo-praktichna-konferentsiya-modern-research-in-world-science-2-4-10-2022-lviv-ukrayina-arhiv/>.*

**Editor**

**Komarytskyy M.L.**

*Ph.D. in Economics, Associate Professor*

Collection of scientific articles published is the scientific and practical publication, which contains scientific articles of students, graduate students, Candidates and Doctors of Sciences, research workers and practitioners from Europe, Ukraine, Russia and from neighbouring countries and beyond. The articles contain the study, reflecting the processes and changes in the structure of modern science. The collection of scientific articles is for students, postgraduate students, doctoral candidates, teachers, researchers, practitioners and people interested in the trends of modern science development.

**e-mail:** [lviv@sci-conf.com.ua](mailto:lviv@sci-conf.com.ua)

**homepage:** <https://sci-conf.com.ua>

©2022 Scientific Publishing Center “Sci-conf.com.ua” ®

©2022 Authors of the articles

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

**Кроніковський Олег Ігорович,**

к.х.н., доцент

**Прокопенко Анастасія Сергіївна,**

студентка

Національний університет харчових технологій

**Стаднічук Наталія Олександрівна**

науковий співробітник

ДП «Науковий центр превентивної токсикології

харчової та хімічної безпеки

імені академіка Л. І. Медведя МОЗ України»

м. Київ, Україна

**Вступ.** При розробці ефективних методик розділення та визначення катіонів металів в об'єктах навколишнього середовища досить часто використовується рідинна екстракція. Селективність екстракції в значній мірі 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 та лужноземельних металів спостерігаються гарні кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів і відповідністю розмірів порожнини краун-етера діаметру катіона-комплексуювача 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.

Нам виявилось цікавим отримати дані про склад та константи екстракції трихлорацетатів тризарядних катіонів металів в присутності краун-етерів.

Дослідженню закономірностей в таких екстракційних системах і присвячена дана робота.

**Мета роботи** полягає в дослідженні та аналізі факторів, що впливають на

комплексоутворення тризарядних катіонів металів з краун-етерами та трихлорацетат-іоном в воді і 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 послідуочого визначення відповідних металів в різних об'єктах.

**Матеріали і методи.** Хлороформні розчини краун-етерів ("Aldrich") готували за точною наважкою, вихідні розчини нітратів тризарядних металів "х.ч." стандартизували комплексонометрично. Хлороформ очищали багатократною промивкою дистильованою водою. Розчин трихлороцтової кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Рівноважну концентрацію РЗЕ в органічній фазі після екстракції визначали спектрофотометричним методом з арсеназо III на спектрофотометрі СФ-18.

**Викладення основного матеріалу.** 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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  і  $\text{Pb}^{2+}$ . При цьому ступінь екстракції лишається практично незмінним від нейтральних розчинів аж до 1 М нітратної кислоти.

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  $\lg(D/P_0) = k\mu$ . Значення  $k$ , рівне  $-0,75 \pm 0,05$ , значно нижче отриманого раніше для літій нітрату ( $-0,12 \pm 0,03$ ). 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 [3]. Сама  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  лише в незначній мірі переходить в хлороформ: її розподіл кількісно описується константою розподілу  $P_{\text{НТХА}} = 0,065$  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 18C6 і  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  в хлороформі:

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

При  $\text{pH} > 3$  утворенням асоціату можна знехтувати. Тому для отримання констант екстракції комплексів катіонів металів з 18C6 і  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  експеримент проводили при  $\text{pH} > 3$  з урахуванням зміни константи розподілу краун-стера.

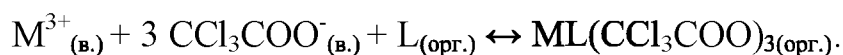
Тризарядні катіони Бісмуту, Лантану, Церію, Празеодиму і Неодиму в присутності краун-естерів 18-краун-6, 15-краун-5 і дициклогексил-18-краун-6 та трихлорацетату літію в різній мірі екстрагуються хлороформом із водних розчинів з  $\text{pH} = 1 - 6$ . В присутності дибензо-18-краун-6 трихлорацетати РЗЕ в помітній мірі хлороформом не вилучаються.

Для створення оптимальної для екстракції кислотності ( $\text{pH} = 3 - 3,5$ ) розчину вихідний 2,5 М розчин літій три хлорацетату готували нейтралізацією розчину трихлорацетатної кислоти відомої концентрації літій гідроксидом до  $\text{pH} 3$  з послідовним доведенням до необхідного об'єму водою. 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. Окремим дослідом було визначено, що рівновага в екстракційних системах встановлюється протягом 3 хвилин.

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).

Методом зміщення рівноваги було визначено, що за досліджуваних концентраційних умов в органічну фазу лантаноїди переходять в виді комплексів, що містять одну молекулу краун-естеру та три трихлорацетат-йони. Установлений нами склад сполук є аналогічним отриманому при екстракції дихлоретаном трихлорацетатів РЗЕ з 18-краун-6 і відрізняється від отриманого при екстракції хлороформом піратів РЗЕ ( $\text{ML}_2\text{A}_3$ ).

Таким чином, процес екстракції тризарядних катіонів металів можна відобразити слідуючим рівнянням:



Відповідно, вираз для константи екстракції матиме вигляд:

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

Виходячи із даних методу зміщення рівноваги, нами розраховані концентраційні константи екстракції  $K_{ex}$  комплексів РЗЕ з краун-стерами та трихлорацетат-йонном (табл. 1).

**Таблиця 1**

**Визначення константи екстракції комплексу  $La18C6(CCl_3COO)_3$ ;**

$$(C_{La} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л})$$

$C_{CCl_3COO^-}$ , моль/л	$C_{18C6}$ , моль/л	$D_{18C6}$	R, %	$lgK_{ex}$	
				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

$$lgK_{ex}(конц.) = 2,33 \pm 0,04$$

$$lgK_{ex}(терм.) = 4,34 \pm 0,02$$

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 експерименту можна знехтувати. Асоціація трихлороцтової кислоти з краун-стерами при  $pH > 3$  також незначна. Вплив йонної сили на активність йонів РЗЕ та трихлорацетат-йонів враховували з допомогою рівняння Девіс.

Зниження  $\lg K_{\text{ex}}$  від 3 до 1 є наслідком зв'язування  $\text{Bi}^{3+}$  в комплекс  $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$  в 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  $5,0 \pm 0,1$  [6].

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**

Краунетер	Йон металу	Радіус йона; Å	$\lg K_{\text{ex}}$ (трихлорацетат)		$\lg K_{\text{ex}}$ (пікрат)
			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 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  $\text{Ln}^{3+}$ , 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  $1/r$  (коефіцієнт кореляції складає -0,986), а залежність логарифма константи екстракції від йонного радіусу 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 оптимального для 18-краун-6 значення (1,30 – 1,35 Å), таким чином, константи екстракції закономірно знижуються зі зменшенням йонних радіусів. Для йонів лантаноїдів цей ефект більш помітний, ніж у випадку лужних та лужноземельних металів. Так, для

однзарядних катіонів лінійна залежність  $\lg K_{\text{ex}}$  трихлорацетатних 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  $\text{Pb}^{2+}$  в порівнянні 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 в порівнянні 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: коефіцієнт кореляції складає  $0,996$ . В той же час екстраполяція такої залежності на значення йонної рефракції йона  $\text{Bi}^{3+}$  дає значення константи екстракції, що на кілька порядків перевищує отриману величину. Таким чином, 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. Є також ймовірність, що трихлорацетат-йон, аналогічно нітрату, входить до внутрішньої координаційної сфери комплексів, чим ускладнює приєднання другої молекули краун-етера. Координація пірат-йона до центрального атома мало ймовірна, що дозволяє тризарядному йону РЗЕ додатково координуватися другою молекулою краун-етеру. В цьому випадку пірат-йон може координуватися в зовнішню сферу.

В 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  $\text{Pr}^{3+}$ , а для три хлорацетатних –  $\text{La}^{3+}$ . Автори пояснюють це тим, що йони  $\text{La}^{3+}$  не

проникають в площину краун-етера. Таке пояснення можливе в випадку пірату, але для трихлорацетату воно є сумнівним в зв'язку з помітною залежністю величини  $K_{ex}$  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. Це може бути опосередкованим підтвердженням утворення внутрішньосферних комплексів. Сольватуюча здатність дициклогексил-18-краун-6, зважаючи на його більшу гідрофобність, має бути значно вищою, ніж у випадку 18-краун-6, однак, спостерігається зворотній ефект: константа екстракції комплексу  $La^{3+}$  з дициклогексил-18-краун-6 дещо нижча, ніж з 18-краун-6. Цей результат добре узгоджується з більш низьким значенням константи стійкості комплексу  $La^{3+}$  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 літію в різній мірі екстрагуються хлороформом. В присутності 18-краун-6 і  $CCl_3COOH$  при  $pH = 1$  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.