

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том 34

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

5

МОСКВА · 1990

УДК 546.651

© 1990 г.

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

ЭКСТРАКЦИЯ ТРИХЛОРАЦЕТАТОВ ЛАНТАНИДОВ ХЛОРОФОРМОМ В ВИДЕ КОМПЛЕКСОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Изучена экстракция трихлорацетатов лантанидов хлороформом в присутствии краун-эфиров 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6 и 15-краун-5. Установлен состав экстрагирующихся комплексных соединений, определены константы экстракции комплексов хлороформом.

Комплексообразование ионов лантанидов с макроциклическими полиэфирами и их экстракция в присутствии подходящих противоионов достаточно полно изучены для ряда растворителей. Необходимо отметить, что для редкоземельных элементов невозможно построить такие ряды избирательности, какие известны для экстракционных систем краун-эфир — катион щелочного либо щелочно-земельного металла. В случае лантанидов ряд избирательности зависит не только от строения краун-эфира, но и от природы растворителя и противоиона. Так наилучшая экстракция хлороформом пикратов редкоземельных элементов наблюдалась для Pr и Nd для 15-краун-5, 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 [1], в то время как в хлористом метилене наблюдалась хорошая экстракция пикрата Sm для бензо-краун-эфиров и La — для дициклогексил-18-краун-6 [2]. При экстракции нитратов РЗЭ бензолом в присутствии 18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6 зависимость коэффициентов распределения соответствующих комплексов от атомного номера РЗ-ионов имеет два максимума — для Ce—Nd и для Gd—Dy [3], а при извлечении трихлорацетатов лантанидов 1,2-дихлорэтаном происходит монотонное снижение коэффициентов распределения с увеличением атомного номера [4].

Сопоставление экстракционной способности краун-эфиров по отношению к лантанидам в сравнении с другими катионами металлов затруднительно, так как константы экстракции известны лишь для пикратов РЗЭ в присутствии некоторых краун-эфиров [1]. Нам представлялось интересным получить данные о составе и константах экстракции трихлорацетатов лантанидов в присутствии краун-эфиров. В качестве растворителя нами был выбран хлороформ, для которого получены значения констант экстракции [5, 6] для значительного числа трихлорацетатных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе применяли 18-краун-6, 15-краун-5 и дибензо-18-краун-6 производства Черкасского завода химреактивов, дициклогексил-18-краун-6 (цис-син-цис-изомер) производства ФХИ АН УССР. Хлороформные растворы этих реагентов готовили по навеске. Хлороформ очищали многократной промывкой водой. Исходные растворы нитратов лантана, церия (III), празеодима и неодима х.ч. стандартизовали комплексометрическим титрованием. Исходный 2,5 моль/л раствор трихлорацетата лития получали нейтрализацией трихлоруксусной кислоты известной концентрации гидроксидом лития до pH 3 с последующим доведением до необходимого объема водой. Концентрация ионов редкоземельных металлов в конечном объеме не превышала $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Экстракцию проводили при равных объемах водной и органической фаз, температура составляла

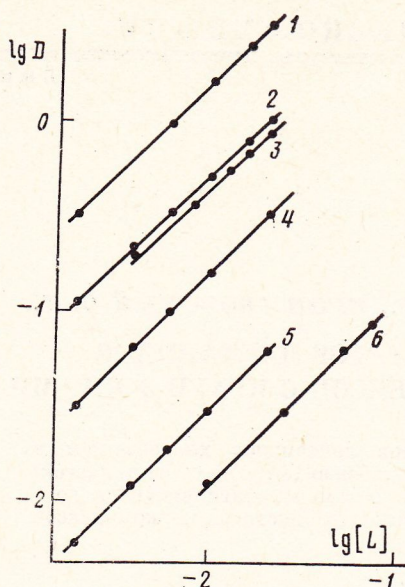


Рис. 1

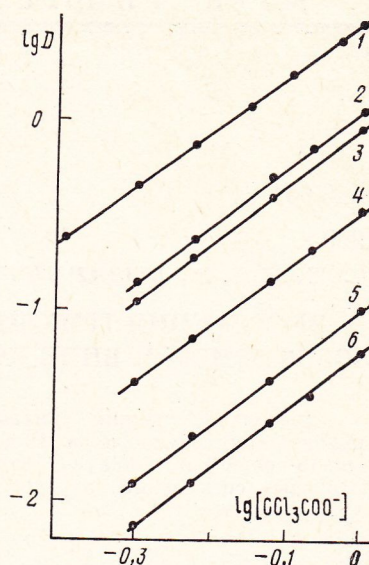


Рис. 2

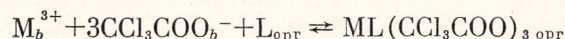
Рис. 1. Определение методом сдвига равновесия числа молекул краун-эфира, входящих в состав комплексов: 1 — La — 18C6 — CCl_3COO^- ; 2 — Ce — 18C6 — CCl_3COO^- ; 3 — La — ДС18C6 — CCl_3COO^- ; 4 — Pr — 18C6 — CCl_3COO^- ; 5 — Nd — 18C6 — CCl_3COO^- ; 6 — La — 15C5 — CCl_3COO^- ; исходные концентрации, моль/л: металлов — $5 \cdot 10^{-5}$ (1, 2, 3); $2 \cdot 10^{-4}$ (4); $4 \cdot 10^{-4}$ (5); $5 \cdot 10^{-4}$ (6); CCl_3COO^- — 1,0

Рис. 2. Определение числа трихлорацетат-ионов, входящих в состав комплексов: 1 — La — 18C6 — CCl_3COO^- ; 2 — Ce — 18C6 — CCl_3COO^- ; 3 — La — ДС18C6 — CCl_3COO^- ; 4 — Pr — 18C6 — CCl_3COO^- ; 5 — La — 15C5 — CCl_3COO^- ; 6 — Nd — 18C6 — CCl_3COO^- . Исходные концентрации, моль/л: металлов — $5 \cdot 10^{-5}$ (1–3); $2 \cdot 10^{-4}$ (4); $5 \cdot 10^{-4}$ (5); $4 \cdot 10^{-4}$ (6); краун-эфиров — 0,02 (1–4, 6), 0,075 (5)

290 ± 1 К. Отдельными экспериментами установлено, что равновесие в экстракционных системах устанавливается за 3 мин. Равновесную концентрацию РЗЭ в органической фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с арсенозо III на спектрофотометре СФ-18. Величину рН контролировали на рН-метре ЭВ-74 со стеклянным электродом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Трехзарядные катионы лантана, церия, празеодима и неодима в присутствии краун-эфиров 15-краун-5, 18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6 и трихлорацетата лития в различной степени экстрагируются хлороформом. В присутствии дибензо-18-краун-6 трихлорацетаты РЗЭ в заметной степени хлороформом не извлекаются. Состав экстрагирующихся комплексов определен методом сдвига равновесия (рис. 1, 2). Видно, что образуются комплексы, содержащие одну молекулу краун-эфира и три трихлорацетат-иона. Таким образом, процесс экстракции можно представить следующим уравнением:



Установленный нами состав соединений является аналогичным полученному при экстракции дихлорэтаном трихлорацетатов РЗЭ с 18-краун-6 [4] и отличается от полученного для экстракции хлороформом пикратов РЗЭ (ML_2A_3) [1]. Следовательно, выражение для константы экстракции можно записать как

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

Исходя из данных метода сдвига равновесия, мы вычислили константы экстракции K_{ex} комплексов РЗЭ с краун-эфирами и трихлорацетат-ионом. При вычислении учитывали, что введение в водную фазу трихлорацетата лития приводит к снижению коэффициента распределения краун-эфира между хлороформом и водой в соответствии с уравнением Сеченова $\lg D/P_0 = k$ (для 18-краун-6 $k = -0,75$) [6]. Устойчивость бинарных комплексов РЗЭ с 18-краун-6 в воде невелика (ниже, чем для натрия [7]), поэтому образованием их в условиях нашего эксперимента можно пренебречь. Ассоциация трихлоруксусной кислоты с краун-эфирами при $pH \geq 3$ также невелика. Пример вычисления константы экстракции приведен в табл. 1. Влияние ионной силы на активность ионов РЗЭ и трихлорацетат-ионов учитывали с помощью уравнения Дэвис. Полученные таким образом откорректированные значения K_{ex} также приведены в табл. 1, 2.

Из приведенных данных видно, что экстракционная способность в трихлорацетатной системе снижается в ряду 18-краун-6 > дициклогексил-18-краун-6 > дибензо-18-краун-6 для 18-членных макроциклов. Несмотря на то что по радиусу ионы Ln^{3+} ближе к 15-краун-5, чем к 18-краун-6, однако экстракция 15-членным макроциклом существенно менее эффективна.

Обращают на себя внимание достаточно большие различия в константах экстракции трихлорацетатов РЗЭ в присутствии 18-краун-6. Наблюдается хорошая корреляция между $\lg K_{ex}$ и $1/r$ (коэффициент корреляции составляет $-0,986$), а зависимость логарифма константы экстракции от ионного радиуса хорошо описывается уравнением прямой $\lg K_{ex} = -27,2 \cdot (1/r) + 30,07$. При этом надо учитывать, что ионный радиус лантана существенно ниже оптимального для 18-краун-6 значения ($1,30 - 1,35 \text{ \AA}$), так что константы экстракции закономерно снижаются с уменьшением ионного радиуса. Этот эффект заметно больше, чем наблюдаемый для щелочных и щелочно-земельных металлов. Так, для однозарядных катионов линейная зависимость $\lg K_{ex}$ трихлорацетатных комплексов с 18-краун-6 от $(1/r)$ имеет наклон $-7,5$ (коэффициент корреляции составляет $-0,996$), а для двухзарядных катионов -15 (коэффициент корреляции равен $-0,992$). Видно, что наклон линейной зависимости пропорционален заряду центрального атома ($-7,5$; -15 ; -27). В то же время такой ход зависимости не включает ионы Bi^{3+} , радиус которых примерно такой же, как и La^{3+} , но значение $\lg K_{ex} = 6,8$ существенно выше [6]. Одним из факторов, которыми пытались объяснить лучшую экстрагируемость Tl^{+} и Pb^{2+} по сравнению с ионами Rb^{+} и Sr^{2+} , имеющими соответственно близкие радиусы, было различие в поляризуемости этих ионов. По аналогии можно предположить, что и в случае висмута причина более высокой экстрагируемости его по сравнению с лантаном — более высокая его поляризуемость. Косвенным подтверждением этого является хорошая корреляция между $\lg K_{ex}$ и значениями ионной рефракции (по [8]): коэффициент корреляции составляет $0,996$. В то же время экстраполяция такой зависимости на значение ионной рефракции иона Bi^{3+} дает значение константы экстракции, на несколько порядков превышающее наблюдаемое. Следовательно, модель должна учитывать зависимость экстракционных свойств по меньшей мере от двух параметров.

Обращает на себя внимание отличие состава и констант экстракции трихлорацетатных и пикратных [1] комплексов РЗЭ с 18-краун-6 (табл. 2). Причиной этого может быть существенно иная сольватация трихлорацетат-иона в хлороформе. Представляется также вероятным, что трихлорацетат-ион по аналогии с нитратом [3] входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, из-за чего присоединение второй молекулы краун-эфира становится затруднительным. Координация пикрат-иона к центральному атому маловероятна, что позволяет катиону РЗЭ дополнительно координироваться второй молекулой краун-эфира. В этом случае пикрат-ион может координироваться внешнесферно.

В случае РЗЭ влияние растворителя и противоиона на экстракцию даже больше, чем размер полости краун-эфира. Так, для экстракции пи-

Таблица 1

Определение константы экстракции комплекса $\text{La18C6}(\text{CCl}_3\text{COO})_3$
 $c_{\text{La}} = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л

$c_{\text{CCl}_3\text{COO}^-}$ моль/л	$c_{18\text{C6}}$ моль/л	$D_{18\text{C6}}$	$R, \%$	$\lg K_{ex}$	
				концентра- ционная	термодинами- ческая
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

Примечание: $\lg K_{ex}$ (конц) = $2,33 \pm 0,04$; $\lg K_{ex}$ (терм) = $4,34 \pm 0,02$.

Таблица 2

Константы экстракции трихлорацетатных комплексов лантанидов
с краун-эфирами хлороформом

Краун-эфир	Металл	Радиус иона, Å [8]	$\lg K_{ex}(\text{CCl}_3\text{COO}^-)$		$\lg K_{ex}$ (пикрат) [1]	$\lg \beta_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [7]
			концентра- ционная	термодина- мическая		
18C6	La	1,061	$2,33 \pm 0,04$	$4,34 \pm 0,02$	7,18	3,25
	Ce	1,034	$1,96 \pm 0,02$	$3,83 \pm 0,01$	—	2,81
	Pr	1,013	$1,46 \pm 0,03$	$3,34 \pm 0,01$	7,72	2,47
	Nd	0,995	$0,71 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,02$	7,62	2,16
15C5	La		$0,16 \pm 0,01$	$2,01 \pm 0,01$	5,78	—
	Nd		$-0,80 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$	6,84	—
DC18C6	La		$1,66 \pm 0,01$	$3,51 \pm 0,01$	—	2,49
DB18C6	La		< -1	—	4,85	—

крата оптимальным и для 18-краун-6, и для 15-краун-5 оказался Pr^{3+} , а для трихлорацетата (табл. 2) — La^{3+} . Авторы [1] объясняют это тем, что ионы Ln^{3+} не внедряются в полость краун-эфира. Такое объяснение возможно и в случае пикрата, однако для трихлорацетата оно является сомнительным ввиду заметной зависимости K_{ex} от ионного радиуса и поляризуемости. Следует заметить, что полученные величины K_{ex} хорошо коррелируют со значениями констант устойчивости комплексов РЗЭ с 18-краун-6 в метаноле (табл. 2) [7]. Это служит косвенным подтверждением образования внутрисферных комплексов. Далее, сольватирующая способность дициклогексил-18-краун-6 должна быть ввиду его большей гидрофобности заметно выше, чем в случае 18-краун-6, однако наблюдается обратный эффект: константа экстракции комплекса La^{3+} с дициклогексил-18-краун-6 несколько ниже, чем с 18-краун-6. Этот результат хорошо согласуется с более низким значением константы устойчивости комплекса La^{3+} с дициклогексил-18-краун-6.

Список литературы

1. Hasegawa Yuko, Masuda Mitsuhiro, Hirose Koji, Fukuhara Yuko // Solv. Extr. and Ion Exch. 1987. V. 5. № 2. P. 255.
2. Kao Yuan, Ni Jiazan // J. Nucl. and Radiochem. 1983. V. 5. № 2. P. 146.
3. Якишин В. В., Федорова А. Т., Вальков А. В., Ласкорин Б. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 6. С. 1417.
4. Samu T. M., Imura H., Suzuki N. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. 1988. V. 126. № 2. P. 153.
5. Назаренко А. Ю., Крониковский О. И., Сузан В. В. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 9. С. 2233.
6. Сузан В. В., Крониковский О. И., Назаренко А. Ю. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 11. С. 1953.
7. Zhou Jinzhong, Wu Xi, Wang Dexi // Inorg. Chim. acta. 1983. V. 94. Spec. P. 41.
8. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 3. 592 с.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
12.06.89