

ставлены в табл. 3, они хорошо согласуются с данными, полученными потенциометрически.

Было изучено влияние органических растворителей — этанола, ацетона, ДМФА и ДМСО — на константы ионизации мономерной формы АК. Спектрофотометрическим методом определяли константы ионизации АК при концентрации органических растворителей 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 и 80 об. % и постоянной ионной силе (табл. 4). Каждая константа ионизации является средней из 6—10 измерений, максимальная ошибка в определении составляет  $\pm 0,05$  единиц  $pK$ . При переходе от водной среды к водно-органической незначительно изменяется только  $pK_2$  при концентрации органического растворителя  $> 50$  об. %, что, очевидно, связано с сольватацией АК;  $pK_3$  практически не изменяется.

1. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.— М.: Химия, 1968.—304 с.
2. Бабко А. К. Вивчення внутрішньокмплєксних забарвлених сполук.— Наук. зап. Київ. держ. ун-ту, 1937, 3, с. 49—51.
3. Бишон Э. Индикаторы.— М.: Мир, 1976.—423 с.
4. IUPAC chemical data, Ser. 23. Ionisation constants of organic acids in aqueous solution.— Oxford; New York etc.: Pergamon Press, 1979.—989 s.
5. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г. Комплексообразование меди (II) и церия (III) с ализариновым красным S в водно-органической среде.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 6, с. 566—569.
6. Александров В. В., Бурахович А. А. Об измерении pH неводных растворов.— М.: Наука, 1972.—307 с.
7. Александров В. В. Кислотность неводных растворов.— Харьков: Виш. шк., 1981.—150 с.
8. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований.— М.: Химия, 1964.—625 с.
9. Калиниченко И. Е. Некоторые рациональные методы определения констант ионизации.— Журн. общ. химии, 1984, 54, № 5, с. 998—1000.

Ин-т коллоид. химии и химии воды АН УССР,  
Киев

Поступила 05.07.84

УДК 541.123.4

## ВЛИЯНИЕ ИОННОГО ФОНА НА ЭКСТРАКЦИЮ 18-КРАУН-6 И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С КАЛИЕМ И СВИНЦОМ

А. Ю. Назаренко, Н. И. Гуриненко

Экстракция катионов металлов в виде ионных ассоциатов с макроциклическими полиэфирами и различными анионами была исследована ранее [1—5]. С целью более детального описания происходящих при этом процессов в ряде работ определены константы распределения макроциклических полиэфиров между водой и соответствующим органическим растворителем [1—5]. Однако лишь для одной системы — экстракции дихлорметаном пикрата калия в присутствии 18-краун-6 — изучено влияние ионной силы [5]. В данной статье рассмотрено влияние ионного фона на константу распределения 18-краун-6 между хлороформом и водой и на константы экстракции однозарядного катиона калия и двухзарядного катиона свинца в виде ионных ассоциатов с 18-краун-6 и однозарядным анионом красителя метанилового желтого. Ассоциаты эти имеют прикладное значение для определения калия и свинца [4].

В работе применяли препарат 18-краун-6 производства ИОХ СО АН СССР. Водные растворы солей натрия, калия, лития («ос. ч.») и хлороформный раствор 18-краун-6 готовили по навескам, растворы нитратов свинца, магния и алюминия стандартизовали комплексонометрическим методом. Хлороформ «фарм» очищали по методике, приведенной в работе [6], пятикратной промывкой равным объемом воды. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26.

Для изучения распределения 18-краун-6 между  $\text{CHCl}_3$  и водой 10 мл хлороформного раствора ( $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л) краун-эфира встряхивали 5 мин с 30 мл воды либо водного раствора электролита; затем определяли содержание 18-краун-6 в органической фазе фотометрическим методом аналогично [7].

Распределение нейтрального органического соединения между органическим растворителем и водой описывается уравнением [8, с. 43].

$$\lg \frac{D}{P_0} = k\mu, \quad (1)$$

где  $D = [\text{18C6}]_o / [\text{18C6}]_в$  — коэффициент распределения;  $P_0$  — константа распределения при нулевой ионной силе. Если в водной фазе образуется комплекс  $\text{M18C6}$ ,

$$D = \frac{[\text{18C6}]_o}{[\text{18C6}]_в + [\text{M18C6}]_в} = \frac{[\text{18C6}]_o}{[\text{18C6}]_в (1 + \beta_M [M])}; \quad D = \frac{P_0 \cdot 10^{k\mu}}{1 + \beta_M [M]}, \quad (2)$$

где  $\beta_M = \frac{[\text{M18C6}]_в}{[M]_в [\text{18C6}]_в}$ .

Одновременно получить значения  $k$  и  $\beta_M$  из экспериментальной зависимости  $D$  от концентрации электролита в водной фазе трудно, так как ошибки определения  $k$  и  $\beta_M$  сильно коррелируют. Известно, что устойчивость комплексов лития, магния и алюминия с 18-краун-6 мала. Это позволило определить константу высаливания  $k$  по уравнению (1): для  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  она равна  $+0,02 \pm 0,02$ , для  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$   $-0,07 \pm 0,01$ , для  $\text{LiNO}_3$   $-0,12 \pm 0,03$ . Значения  $k$ , определенные для натрия и калия по уравнению (1), отрицательны и велики по абсолютной величине: это объясняется образованием комплексов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  с 18-краун-6 в воде.

Пренебрегая коэффициентом активности нейтральной молекулы 18-краун-6 и полагая коэффициенты активности  $\text{M}^+$  и  $\text{M18C6}^+$  равными, получим  $\beta_M = \beta_M^a = \frac{a_{\text{M18C6}}}{a_M \cdot a_{\text{18C6}}}$ ; тогда константу устойчивости можно определить по уравнению  $\beta_M = \left( \frac{P_0}{D} - 1 \right) [M]_в^{-1}$ . Расчет констант устойчивости

комплексов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  приведен в табл. 1. Наши данные хорошо совпадают с результатами работы [3], полученными калориметрическим методом ( $\lg \beta_K = 2,03$ ,  $\lg \beta_{\text{Na}} = 0,8$ ). В результате аналогичных вычислений для  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  имеем  $\beta_{\text{Li}} = 0,3$  и  $\beta_{\text{Mg}} = 0,5$ ; величины эти слишком малы, чтобы их можно было считать достоверными, они могут служить лишь оценкой порядка значения константы устойчивости. Для ионов алюминия наблюдается (хотя и незначительный) эффект высаливания 18-краун-6 в хлороформ.

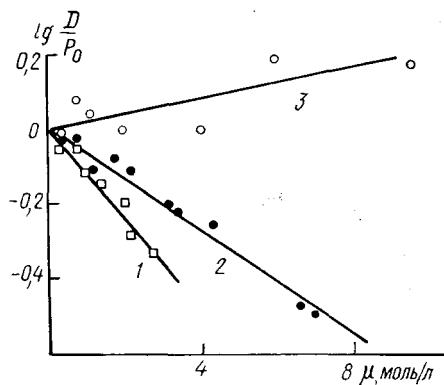


Рис. 1. Определение констант высаливания по уравнению (1): 1 —  $\text{LiNO}_3$ ; 2 —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; 3 —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Константы экстракции ионных ассоциатов определяли аналогично [4] по уравнению

$$K_{\text{ex}}^c = \frac{[(\text{M18C6}) \text{A}_n]_o}{[M^{n+}]_в [\text{18C6}]_о [\text{A}^-]_в^n}. \quad (3)$$

При этом учитывали константы устойчивости комплексов калия и свинца с 18-краун-6 в воде и коэффициенты распределения 18-краун-6

между хлороформом и водой в присутствии электролита. Полученные по уравнению (3) значения концентрационных констант  $K_{\text{ex}}^c$  уменьшаются с увеличением концентрации электролита. Для количественного учета влияния ионного фона применяли уравнение Васильева [9]

$$-\lg \gamma_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} - b\mu, \quad (4)$$

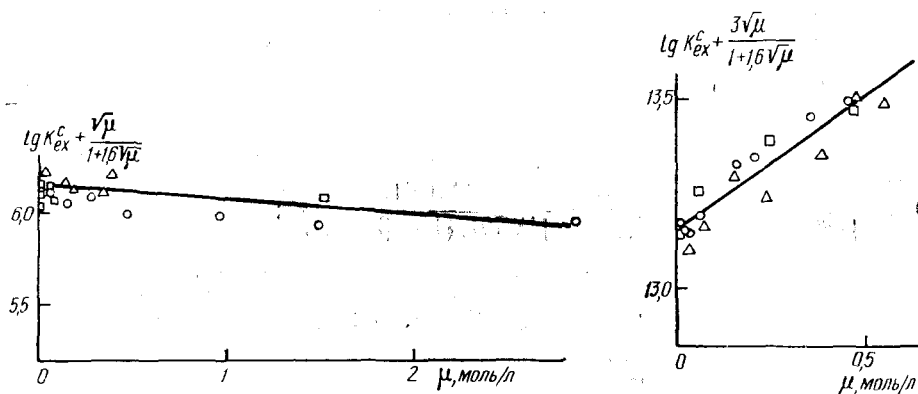


Рис. 2. Определение параметра  $b$  в уравнении Васильева для константы экстракции комплекса  $K18C6A$ . Прямая соответствует уравнению  $\lg K_{\text{ex}}^c + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} = 6,15 - 0,1\mu$ .

Рис. 3. Определение параметра  $b$  в уравнении Васильева для константы экстракции комплекса  $(Pb18C6)A_2$ . Прямая соответствует уравнению  $\lg K_{\text{ex}}^c + \frac{3\sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} = 13,16 + 0,7\mu$ .

откуда, учитывая

$$K_{\text{ex}}^a = K_{\text{ex}}^c \cdot \frac{\gamma_{M18C6A_n}^0}{\gamma_M \gamma_{18C6}^0 \gamma_A^n} \cong K_{\text{ex}}^c \cdot \frac{1}{\gamma_M \gamma_A^n},$$

$$\lg K_{\text{ex}}^a = \lg K_{\text{ex}}^c - \lg \gamma_M - n \lg \gamma_A,$$

получали для комплексов калия

$$\lg K_{\text{ex}}^a = \lg K_{\text{ex}}^c + \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} - b' \cdot \mu \quad (5)$$

и для комплексов свинца

$$\lg K_{\text{ex}}^a = \lg K_{\text{ex}}^c + \frac{3\sqrt{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{\mu}} - b'' \cdot \mu. \quad (6)$$

Таблица 1

Определение констант устойчивости комплексов калия и натрия с 18-краун-6 ( $V_0 = 10$  мл,  $V_B = 30$  мл;  $C_{18C6}^{\text{исх}} = 4 \cdot 10^{-5}$  мол/л;  $P_0 = 6,1$ )

$C_K$	$D$	$\lg \beta$	$C_{Na}$	$D$	$\lg \beta$
0,0033	4,42	2,11	0,07	4,22	0,85
0,0067	3,76	1,98	0,10	4,07	0,74
0,017	1,79	2,15	0,13	2,81	0,98
0,033	1,32	2,04	0,33	1,93	0,84
0,033	1,02	2,17	0,66	1,56	0,66
0,066	0,68	2,07			
$\lg \beta_K = 2,08 \pm 0,07$			$\lg \beta_{Na} = 0,81 \pm 0,12$		

Следуя работе [9], мы построили графики зависимости величин  $\lg K_{\text{ex}}^c + \frac{V_{\mu}}{1 + 1,6 \sqrt{V_{\mu}}} (K^+)$  и  $\lg K_{\text{ex}}^c + \frac{3 \sqrt{V_{\mu}}}{1 + 1,6 \sqrt{V_{\mu}}} (Pb^{2+})$  от  $\mu$  (рис. 2 и 3).

Видно, что для  $K^+$  наклон невелик и вряд ли превышает ошибку эксперимента. Для свинца наблюдается линейный рост при увеличении ионной силы вплоть до 0,5. Обработав полученные зависимости по методу наименьших квадратов, получили  $b = 0,1 \pm 0,1$  для  $K^+$  и  $+0,7 \pm 0,1$  для  $Pb^{2+}$ . При увеличении ионной силы выше 0,5 — 1 в случае  $Pb^{2+}$  наблюдается падение величины  $\lg K_{\text{ex}}^c + \frac{3 \sqrt{V_{\mu}}}{1 + 1,6 \sqrt{V_{\mu}}}$  вместо ее линейного роста. Это

явление можно объяснить связыванием свинца в нитратные комплексы, которое становится существенным при высоких концентрациях нитрат-иона. Из табл. 2 и 3 видно, что вплоть до  $\mu \approx 0,6$  данные по константам экстракции хорошо описываются уравнением (5) для  $K^+$  и (6) для  $Pb^{2+}$ . В таблицах приведены также средние значения  $\lg K_{\text{ex}}^a$ , вычислен-

Таблица 2

Определение термодинамических констант экстракции комплекса (K18C6) А в присутствии нитратов лития, магния и алюминия ( $\lg K_{\text{ex}}^a = 6,15$ ;  $\mu \rightarrow 0$ )

LiNO <sub>3</sub>				Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>			
$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$		$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$		$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$	
		$b=0$	$b=-0,15$			$b=0$	$b=-0,15$			$b=0$	$b=-0,05$
0,024	5,90	6,02	6,02	0,007	6,17	6,24	6,24	0,004	6,10	6,15	6,15
0,048	5,93	6,10	6,11	0,020	6,00	6,12	6,12	0,016	5,98	6,08	6,08
0,145	5,80	6,04	6,06	0,033	6,08	6,23	6,23	0,023	5,97	6,09	6,09
0,29	5,78	6,07	6,12	0,133	5,95	6,18	6,20	0,031	5,97	6,11	6,11
0,48	5,67	5,99	6,07	0,20	5,88	6,14	6,17	0,078	5,83	6,03	6,03
0,97	5,59	5,97	6,12	0,33	5,82	6,11	6,16	1,56	5,68	6,09	6,17
1,45	5,51	5,92	6,14	0,40	5,90	6,21	6,27	3,12	5,58	6,04	6,19
2,90	5,46	5,92	6,37								
Ср. 6,12 $\pm$ $\pm 0,07$				6,18 $\pm$ $\pm 0,06$ 6,20 $\pm$ $\pm 0,05$				6,08 $\pm$ $\pm 0,06$ 6,12 $\pm$ $\pm 0,06$			

Таблица 3

Определение термодинамических констант экстракции комплекса (Pb 18C6) А<sub>2</sub> в присутствии нитратов лития, магния и алюминия ( $\lg K_{\text{ex}}^a = 13,16$ ; при  $\mu \rightarrow 0$ )

LiNO <sub>3</sub>				Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>				Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$		$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$		$\mu$	$\lg K_{\text{ex}}^c$	$\lg K_{\text{ex}}^a$	
		$b=0$	$b=0,7$			$b=0$	$b=0,6$			$b=0$	$b=0,7$
0,049	12,79	13,27	13,23	0,008	12,80	13,10	13,10	0,033	12,71	13,13	13,11
0,242	12,61	13,41	13,24	0,039	12,62	13,07	13,05	0,067	12,61	13,19	13,15
0,484	12,54	13,51	13,20	0,078	12,56	13,16	13,13	0,139	12,64	13,33	13,23
0,97	12,21	13,35		0,156	12,57	13,31	13,22	0,20	12,57	13,35	13,20
1,45	11,93	13,16		0,234	12,41	13,22	13,08	0,33	12,56	13,46	13,22
2,42	11,91	13,23		0,39	12,41	13,34	13,11	0,47	12,57	13,49	13,16
2,90	11,86	13,24		0,47	12,55	13,51	13,23				
				0,55	12,49	13,49	13,17				
Ср. 13,22 $\pm$ $\pm 0,03$				13,16 $\pm$ $\pm 0,08$				13,18 $\pm$ $\pm 0,05$			

ные для величин  $b$ , наилучшим образом описывающие экспериментальные данные для указанного электролита. Эти значения в пределах ошибки эксперимента совпадают для  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , что позволяет предполагать возможность их применения и для других солей металлов, например нитратов.

Постоянные значения  $K_{\text{ex}}^a$  (при  $\mu = 0 - 0,6$ ) для комплексов калия получены нами и при применении для вычисления коэффициента активности уравнения Дэвис в виде [10]  $-\lg \gamma_i = 0,5 z_i^2 \left( \frac{V_{\mu}}{1 + V_{\mu}} - 0,3 \mu \right)$ . Для комплексов свинца удовлетворительные результаты находили, применяя несколько измененное уравнение:  $-\lg \gamma_i = 0,5 z_i^2 \left( \frac{V_{\mu}}{1 + V_{\mu}} - 0,5 \mu \right)$ . Полученные по этим уравнениям значения  $K_{\text{ex}}^a$  согласуются в пределах ошибки эксперимента с приведенными в табл. 2 и 3.

Таким образом, для вычисления концентрационных констант экстракции однозарядных и двухзарядных катионов металлов в присутствии электролитов различного состава при  $\mu \leq 0,6$  можно пользоваться и уравнением Васильева, и уравнением Дэвис: при этом для однозарядных катионов удобнее работать с уравнением Дэвис, так как оно не требует знания каких-либо дополнительных параметров ( $b$  в уравнении Васильева). Учитывая, что точность определения  $K_{\text{ex}}^c$  не превышает существенно  $\pm 0,1$  логарифмической единицы, полученные ранее в условиях малых значений ионной силы концентрационные константы хорошо экстрагирующихся комплексов калия и свинца в пределах ошибки эксперимента совпадают с термодинамическими. Вероятно, такое же явление наблюдается в случае комплексов краун-эфиров с таллием, рубидием, стронцием. В случае плохо экстрагирующихся комплексов натрия, кальция и других катионов, которые изучали при больших значениях ионной силы, величины термодинамических констант должны быть несколько выше приводимых в литературе концентрационных констант.

Распределение макроциклических полиэфиров между органическим растворителем и водой определяется двумя процессами: изменением коэффициента активности молекулы полиэфира в воде по уравнению (1) ( $k = -0,1 - 0,1$ ) и связыванием полиэфира в комплексы с катионами щелочных, щелочноземельных металлов, таллия и свинца. При количественном расчете экстракционных равновесий с участием краун-эфиров следует учитывать все перечисленные процессы.

1. Iwachido T., Sadakane A., Toei K. The extraction of alkali metal picrates into benzene by means of 18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1978, 51, N 2, p. 629—630.
2. Takeda Y., Kato H. The solvent extraction of bivalent metal picrates by 15-crown-5, 18-crown-6 and dibenzo-18-crown-6.—Bull. Chem. Soc. Jap., 1979, 52, N 4, p. 1027—1030.
3. Calorimetric titration study of the interaction of several uni- and bivalent cations with 18-crown-6 / R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore et al.—J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 24, p. 7620—7626.
4. Пятницкий И. В., Алексюк Н. П., Назаренко А. Ю. Экстракционно-фотометрическое определение свинца, таллия и калия в виде соединений с 18-краун-6 и анионами красителей.—Журн. аналит. химии, 1983, 38, № 12, с. 2176—2180.
5. Kolthoff I. M. Ionic strength effect on the extraction of potassium complexes with 18-crown-6.—Can. J. Chem., 1981, 59, N 10, p. 1548—1551.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика.—М.: Мир, 1976.—541 с.
7. Пятницкий И. В., Назаренко А. Ю., Алексюк Н. П. Экстракционно-фотометрическое определение полиэтиленгликолей и их производных.—Химия и технология воды, 1983, 5, № 3, с. 224—225.
8. Коренман И. М. Экстракция в анализе органических веществ.—М.: Химия, 1977.—200 с.
9. Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов.—М.: Высш. шк., 1982.—320 с.
10. Sucha L., Kotrly S. Solution equilibria in analytical chemistry.—London: Van Nostrand Reinhold, 1972, p. 24—40.

Киев. ун-т

Поступила 19.07.84