

РАДИОХИМИЯ

УДК 542.61

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ СВИНЦА (II) КРАУН-ЭФИРАМИ

Б.З. Иофа , А.А. Абрамов, Ю.А. Сапожников

(кафедра радиохимии)

На примере экстракции свинца (II) производными 18-краун-6 в различных растворителях и с разными анионами кислот ранее найденные корреляционные уравнения для одновалентных металлов распространены на извлечение краун-эфирами двухвалентных катионов.

Ранее [1] были рассмотрены общие закономерности экстракции краун-эфирами и найдены корреляционные уравнения извлечения щелочных металлов и одновалентного таллия. В настоящей работе эти уравнения распространены на экстракцию двухвалентных металлов. В качестве двухвалентного металла был выбран Pb(II).

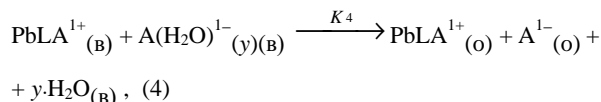
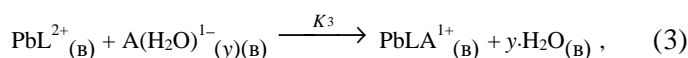
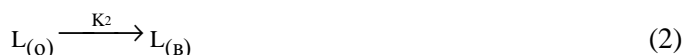
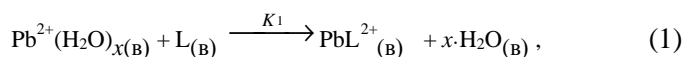
Коэффициенты распределения D для Pb(II) определяли по методике, описанной ранее [2, 4], с использованием радионуклида ^{210}Pb , который экстрагировали равным объемом ДБ-18-краун-6 или ДЦГ-18-краун-6 (смесь изомеров) в выбранном растворителе из слабощелочного водного раствора литиевых солей нитропроизводных фенола или бензойной кислоты. Молярную концентрацию Pb(II) в равновесной водной и органической фазах определяли β -спектрометрически с помощью жидкостно-сцинтилляционной установки "Mark-III" (*Tracor Europa*, Нидерланды), в качестве сцинтиллятора использовали раствор Брея. Максимальная энергия и форма β -спектра ^{210}Pb и трития достаточно близки. Поэтому в качестве стандартов использовали тритиевые стандарты фирмы *Америшам*. Растворы солей готовили нейтрализацией растворов кислот (нитропроизводных фенола и бензойной кислоты) раствором едкого лития. В качестве растворителей краун-эфиров (ДБ-18-краун-6 и смесь изомеров ДЦГ-18-краун-6) были выбраны хлорпроизводные углеводов: хлороформ, хлорбензол, 1,2-дихлорбензол, дихлорметан, 1,2-дихлорэтан. В этих растворителях комплексобразование ионов металлов незначительно. Экспериментальные данные и результаты вычислений приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. Концентрационные

константы экстракции вычисляли по уравнению:

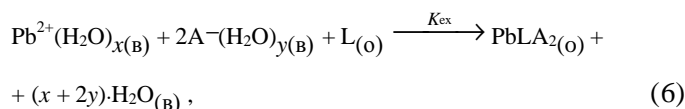
$$K_{\text{ex}} = \frac{D}{[L]_{(o)} [A]_{(o)}^2},$$

где D – коэффициент распределения Pb(II), $[A]_{(o)}$ и $[L]_{(o)}$ – концентрации аниона и краун-эфира в водной и органической фазах.

Процесс экстракции можно разбить на стадии:



или, суммируя, получим



где L – лиганд (краун-эфир); A – анион (нитропроизводные фенолят или бензоат-аниона). Символы (o) и (в) означают органическую и водную фазы.

Таблица 1

Экстракция Рb(II) 0,05 М раствором дициклогексил-18-краун-6 (смесь изомеров) в хлороформе из литиевых солей нитропроизводных фенола и бензойной кислоты ($[Pb(II)] = 10^{-6} - 10^{-5}$ М; $T = (20 \pm 3)^{\circ}C$; $t_{ex} = 30$ мин)

Анион соли [A]	Моль/л	D	K_{ex}	$lg K_{ex}$	pK_a [1]	$\Delta G[1]$, кДж/моль
Фенолят	0.10	1.10	$2.2 \cdot 10^3$	3.342	9.95	330
4-Нитрофенолят	0.010	0.55	$1.1 \cdot 10^5$	5.041	7.14	265
2,4-Динитрофенолят	0.010	2.05	$4.1 \cdot 10^5$	5.613	3.97	234
2,6-Динитрофенолят	0.010	0.105	$2.1 \cdot 10^6$	6.322	3.70	234
2,4,6-Тринитрофенолят (пикрат)	0.0010	1.10	$2.2 \cdot 10^7$	7.342	0.71	197
Бензоат	0.10	3.65	$7.3 \cdot 10^3$	3.863	4.20	316
2-Хлор-3,5-динитробензоат	0.010	1.55	$3.1 \cdot 10^5$	5.491	1.61	—
4-Нитробензоат	0.010	0.51	$1.0 \cdot 10^5$	5.002	3.43	287
2,4-Динитробензоат	0.010	2.45	$4.9 \cdot 10^5$	5.690	2.10	—
2,4,6-Тринитробензоат	0.010	6.00	$1.2 \cdot 10^6$	6.079	0.65	284

Свободную энергию экстракции ΔG_{ex} можно разложить на «химическую» и «физическую» составляющие:

$$\Delta G_{ex} = -RT \ln K_{ex} = \Delta G_{хим} + \Delta G_{физ} = -RT \ln K_{ex(хим)} - RT \ln K_{ex(физ)}, \quad (7)$$

однако

$$\Delta G_{ex} = \sum_1^5 \Delta G_i = \sum_1^5 (-RT \ln K_i) = A + B \sum_1^5 \ln K_{i(физ)}, \quad (8)$$

где ΔG_i и K_i – свободная энергия и константа равновесия процессов (стадий) (1) – (5). Считая также, что для каждой стадии справедливо разложение на чисто «химическую» и «физическую» составляющие, можно получить следующие корреляционные уравнения:

$$\lg K_{ex} = a_1 - b_1 \Delta G_{гидрат}, \quad (9)$$

$$\lg K_{ex} = a_2 - b_2 pK_a, \quad (10)$$

$$\lg K_{ex} = a_3 \pm b_3 1/\epsilon, \quad (11)$$

$$1/K_{ex} = a_4 \pm b_4 \lg \epsilon. \quad (12)$$

Уравнения (9) и (10) получены из уравнения (3), (11) – из (4), (12) – из (5). Действительно, уравнение (11) получено из уравнения Бернала – Фаулера [1]. Уравнение (12) получено при определении констант диссоциации (ассоциации) солей или кислот [1]. Величины $a_i = 1 - 4$ отражают чисто химические взаимодействия и все коэффициенты активности, так что в корреляционных уравнениях (9) – (12) можно исполь-

зовать концентрационные константы экстракции. Ниже приведены значения a_i , b_i и квадраты коэффициентов корреляции r_i^2 , полученные на основании опытных данных.

Для экстракции Рb(II) ДЦГ-18-краун-6 в хлороформе из литиевых солей нитропроизводных фенола:

$$b_1 = -0.0295, a_1 = 12.956, r^2 = 0.9633,$$

$$b_2 = -0.4137, a_2 = 7.6396, r^2 = 0.9606.$$

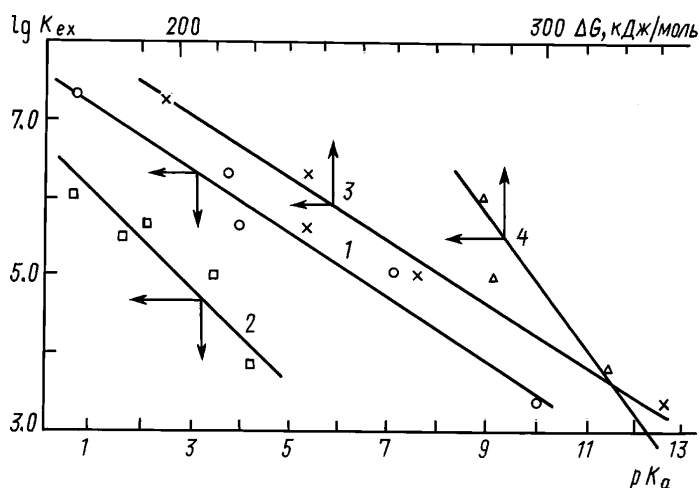


Рис. 1. Зависимость константы экстракции Рb(II) $5 \cdot 10^{-2}$ М раствором ДЦГ-18-краун-6 в $CHCl_3$ от константы диссоциации кислоты pK_a и энергии гидратации аниона ΔG : 1, 3 – нитропроизводные фенола; 2, 4 – нитропроизводные бензойной кислоты

Т а б л и ц а 2

Экстракция Рb(II) из $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора пикрата лития растворами ДБ-18-краун-6 в различных растворителях ($[Pb(II)] = 10^{-6} - 10^{-5}$ М; $T = (20 \pm 3)^\circ C$; $t_{ex} = 30$ мин)

Растворитель, S	[L], моль/л	ϵ	D	K_{ex}	$lg K_{ex}$	$1/\epsilon$	$lg \epsilon$
Хлороформ	0.092	4.8	0.38	$4.0 \cdot 10^6$	6.60	0.21	0.681
Хлорбензол	0.10	5.6	0.10	$1.0 \cdot 10^7$	7.00	0.18	0.748
Дихлорметан	0.010	9.2	0.75	$7.5 \cdot 10^7$	7.88	0.11	0.964
1,2-Дихлорбензол	0.010	9.9	0.95	$9.5 \cdot 10^7$	7.98	0.10	0.996
1,2-Дихлорэтан	0.010	10.4	1.10	$1.1 \cdot 10^8$	8.04	0.0965	1.017

Для экстракции Рb(II) ДЦГ-18-краун-6 в хлороформе из литиевых солей нитропроизводных бензойной кислоты:

$$b_1 = -0.0572, \quad a_1 = 21.891, \quad r^2 = 0.8319,$$

$$b_2 = -0.5803, \quad a_2 = 6.5885, \quad r^2 = 0.868.$$

Для экстракции Рb(II) ДБ18-краун-6 в различных растворителях из раствора пикрата лития:

$$b_3 = -12.589, \quad a_3 = 9.2536, \quad r^2 = 0.9997,$$

$$b_4 = 4.2231, \quad a_4 = 3.7786, \quad r^2 = 0.9948.$$

Как видно из приведенных данных, все четыре уравнения хорошо коррелируют между собой, а значит уравнения (1) – (5) правильно описывают многостадийный процесс экстракции. Нам кажется, что и для всех двухвалентных металлов будут выполняться вышеприведенные корреляционные уравнения, позволяющие выбирать растворитель краун-эфира и противоион (анион), а также прогнозировать значения констант экстракции. Возможно, найденные корреляционные уравнения справедливы и для других экстракционных систем, других экстрагентов и их растворителей.

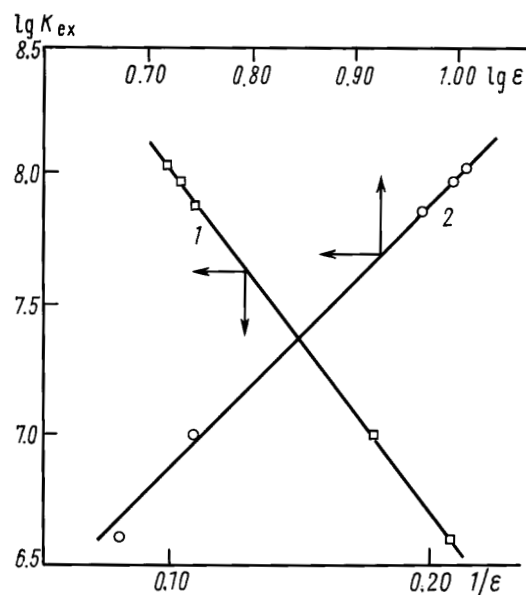


Рис. 2. Константы экстракции Рb(II) из 10^{-3} М раствора пикрата лития растворами ДБ-18-краун-6 в различных растворителях ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя краун-эфира): 1,3 – нитропроизводные фенола, 2,4 – нитропроизводные бензойной кислоты

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1994. **35**. С. 446.
 2. Фан Ба Нган, Эрнандес Э.Х., Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1991. **32**. С. 475.

3. Ким Ен Гван, Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1992. **31**. С. 258.
 4. Иофа Б.З., Ким Ен Гван // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1991. **32**. С. 160.

Поступила в редакцию 16. 09. 96