

FEATURES OF COMPLEX FORMATION AND EXTRACTION
OF BISMUTH IN Bi^{3+} -18-CROWN-6- CCl_3COOH SYSTEM

O. Kronikovskii, D. Terechuk, V. Fomenko, O. Kronikovska

National University of Food Technologies

Key words:

Crownethers

Bismuth

Extraction

Metals

Complexation

Article history:

Received 10.07.2019

Received in revised form

19.07.2019

Accepted 20.08.2019

Corresponding author:

O. Kronikovskii

E-mail:

npnuht@ukr.net

ABSTRACT

The paper shows mechanism, conditions and factors influencing the complex formation of Vi^{3+} from 18-crown-6 and trichloroacetate-ion.

The radius of ion Bi^{3+} (0.120 nm) is only slightly different from the radii of Ti^+ (0.136 nm) and Pb^{2+} (0.126 nm), which are most effectively extracted in the presence of 18C6. The ability to polarize Bi^{3+} ion is also quite high and is close to the polarization of Pb^{2+} . However, we failed to find in the literature data on the extraction of Bismuth complexes with crown-players. The reason for this is probably the hydrolysis of Vi^{3+} in the pH range of 3—5, optimal for the extraction of complexes of metals with organic anions. We were not able to achieve the quantitative extraction of Bi^{3+} in the form and complex of 18C6 from nitrate solutions in the absence of trichloroacetate ions. At the same time, in the presence of 18-crown-6 and CCl_3COOH at pH = 1 Bismuth can be quantitatively transferred to the organic phase. In connection with the lack of data on bismuth trichloroacetate complexes in the literature, we determined the estimated values of the concentration stability constant of the complexes $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ ($\beta_1 = 13 \pm 3$) and $\text{Bi}(\text{CCl}_3\text{COO})_2^+$ ($\beta_2 = 8 \pm 3$) in the water by the metalindicatory method.

Based on these methods equilibrium shift, we also calculated as a constant concentration and extraction (K_{ex}) complex $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ chloroform. When calculating K_{ex} disregarded complexation with K_{ex} — in the aqueous phase and Association 18-crown-6 with CCl_3COOH in the organic phase as an experiment carried out at the pH of the aqueous phase equal to 1: $\lg K_{\text{ex}} = 5.0 \pm 0.1$. Considering the influence of the ionic strength of the solution on the activity of the ions of Bi^{3+} and trichloroacetate-ions were mentioned first thermodynamic constant extraction complex: $\lg K_{\text{ex}}(\text{term}) = 6.8$.

Due to the rather high value of the K_{ex} complex $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ and its quantitative extraction in the pH range of 1—3 from the aqueous solution of chloroform, which allows selectively to separate Bi^{3+} from a number of metal cations that interfere with it, we proposed an atomic absorption determination on the method of extraction-atomic absorption determination of bismuth in various objects.

DOI: 10.24263/2225-2924-2019-4-26

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА ЕКСТРАКЦІЇ БІСМУТУ В СИСТЕМІ Bi^{3+} -18-КРАУН-6- CCl_3COOH

О. І. Кроніковський, Д. О. Терещук, В. В. Фоменко, О. П. Кроніковська
Національний університет харчових технологій

У статті досліджено механізм, умови та фактори, що впливають на комплексоутворення Bi^{3+} з 18-краун-6 і трихлорацетат-йоном. Радіус йона Bi^{3+} (0,120 нм) лише незначною мірою відрізняється від радіусів йонів Pb^{2+} (0,136 нм) і Pb^{2+} (0,126 нм), які найефективніше екстрагуються за наявності 18С6. Здатність до поляризації йона Bi^{3+} також досить висока і близька до поляризації Pb^{2+} . Однак в літературі не вдалося відшукати даних про екстракцію комплексів Бісмуту з краун-етерами. Причиною цього є, ймовірно, гідроліз Bi^{3+} в області рН 3—5, оптимальної для екстракції комплексів металів з органічними аніонами. Ми не змогли досягти кількісної екстракції Bi^{3+} у вигляді комплексу з 18С6 з нітратних розчинів за відсутності трихлорацетат-йонів. Водночас за наявності 18-краун-6 і CCl_3COOH при рН = 1 Бісмут може бути кількісно переведений в органічну фазу. Через відсутність у літературі даних про трихлорацетатні комплекси Бісмуту, оціночні значення концентраційних константи стійкості комплексів $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ ($\beta_1 = 13 \pm 3$) та $\text{Bi}(\text{CCl}_3\text{COO})_2^+$ ($\beta_2 = 8 \pm 3$) у воді визначали металіндикаторним методом.

На основі даних методу зміщення рівноваги також розрахована концентраційна константа екстракції ($K_{\text{екс}}$) комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ хлороформом. При розрахунку $K_{\text{екс}}$ брали до уваги комплексоутворення Бісмуту з CCl_3COO у водній фазі та асоціацію 18-краун-6 з CCl_3COOH в органічній фазі, оскільки експеримент проводили при рН водної фази рівному 1: $\lg K_{\text{екс}} = 5,0 \pm 0,1$. З урахуванням впливу йонної сили розчину на активність йонів Bi^{3+} та трихлорацетат-йонів отримали значення термодинамічної константи екстракції комплексу: $\lg K_{\text{екс}}(\text{терм}) = 6,8$.

Завдяки досить високому значенню $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ та його кількісному вилученню в області рН 1—3 з водного розчину хлороформом, що дає змогу селективно відділити Bi^{3+} від ряду катіонів металів, які заважають його атомно-абсорбційному визначенню, запропонована методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Бісмуту в різних об'єктах.

Ключові слова: краун-етери, Бісмут, екстракція, метали, комплексоутворення.

Постановка проблеми. Селективні реагенти на Бісмут невідомі, тому для досягнення вибіркового аналізу в деяких випадках вплив заважаючих йонів усувають маскуванням. Для відділення Бісмуту використовують осадження з NH_3 , екстракцію галогенідних комплексів, йонний обмін тощо. Процеси осадження і перетворення екстрактів займають багато часу, не завжди дають змогу повністю усунути вплив сторонніх йонів, що значною мірою усклад-

нює фотометричне визначення Бісмуту. Більш ефективно визначати Бісмут методом атомно-абсорбційної фотометрії, але й такому визначенню заважає наявність у розчині ряду дво- і тривалентних катіонів металів. З огляду на це дослідження комплексоутворення в системі Bi^{3+} - 18-краун-6 - CCl_3COOH з метою встановлення можливості використання її для селективного екстракційного вилучення та подальшого атомно-абсорбційного визначення Бісмуту є актуальним.

Мета статті полягає в дослідженні та аналізі факторів, що впливають на комплексоутворення катіонів Bi^{3+} з 18-краун-6 та трихлорацетат-йонем у воді й органічних розчинниках, встановлення складу та стійкості утворюваних комплексів з метою підбору умов кількісної і разом з тим селективної екстракції цих комплексів для розробки методик вилучення та подальшого визначення Бісмуту в різних об'єктах.

Викладення основних результатів дослідження. За наявності літій трихлорацетату і краун-етерів в органічну фазу в різній мірі можуть переходити різнолігандні комплекси цілого ряду катіонів металів. Так, із одно- та двовалентних катіонів за наявності 18-краун-6 спостерігається екстракція хлороформом трихлорацетатів Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Tl^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і Pb^{2+} [1]. При цьому ступінь екстракції лишається практично незмінним від нейтральних розчинів аж до 1М нітратної кислоти.

Введення у водну фазу великої кількості літій трихлорацетату призводить до зменшення константи розподілу 18-краун-6 між хлороформом і водою за рівнянням Сеченова $\lg(D/P_0) = k \cdot c$. Значення k , рівне $-0,75 \pm 0,05$, значно нижче за отримане раніше для літій нітрату ($-0,12 \pm 0,03$ [2]). Тож 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 CCl_3COOH лише несуттєво переходить у 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 CCl_3COOH в хлороформі. Із даних про розподіл визначена константа асоціації 18С6 і CCl_3COOH в хлороформі:

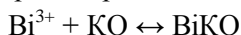
$$K_{\text{ас}} = [\text{CCl}_3\text{COOH} \cdot 18\text{C6}]_o / [\text{CCl}_3\text{COOH}]_o \cdot [18\text{C6}]_o = 8,6 \cdot 10^2 [3].$$

При $\text{pH} > 3$ утворенням асоціату можна знехтувати. Тому для отримання констант екстракції комплексів катіонів металів з 18С6 і CCl_3COOH експеримент проводили при $\text{pH} > 3$ з урахуванням зміни константи розподілу краун-етера.

Склад екстрагованих комплексів визначали за методом зміщення рівноваги. Для всіх катіонів металів, крім Цезію, екстрагуються сполуки, що містять у своєму складі одну молекулу 18С6. Цезій же координує дві молекули краун-етеру. Це, ймовірно, можна пояснити тим, що йон цезію занадто великий, щоб міг ввійти в порожнину кільця 18-краун-6 і зайняти положення в площині етерних атомів Оксигену. Тому для нього характерне утворення комплексів з співвідношенням $M : R = 1 : 2$ [4]. При комплексоутворенні та екстракції одно- та двовалентних катіонів металів у реакцію вступають відпо-

відно один та два йони CCl_3COO^- . Таким чином, для систем метал–18С6– CCl_3COO^- в досліджуваних нами умовах в органічну фазу переходять сполуки складу 1:1:1 — у випадку однозарядних катіонів (для Цезію 1:2:1) та 1:1:2 — у випадку двозарядних катіонів [5].

Дещо інакше відбувається екстракція Бісмуту. Радіус йона Bi^{3+} (0,120 нм) лише незначною мірою відрізняється від радіусів йонів Tl^+ (0,136 нм) і Pb^{2+} (0,126 нм), які найефективніше екстрагуються за наявності 18С6. Здатність до поляризації йона Bi^{3+} також досить висока і близька до поляризації Pb^{2+} . Однак нам не вдалося відшукати в літературі даних про екстракцію комплексів Бісмуту з краун-етерами, хоча повідомлялося [6] про можливість екстракції аніону BiI_4^- як протийона. Причиною цього є, ймовірно, гідроліз Bi^{3+} , через який в області рН 3—5, оптимальної для екстракції комплексів з органічними аніонами, Бісмут знаходиться у вигляді гідроксиду. Нам не вдалося підібрати умови для екстракції Bi^{3+} із нітратних розчинів за відсутності трихлорацетат-йонів. У той же час за наявності 18-краун-6 і CCl_3COOH Бісмут може бути кількісно переведений в органічну фазу. Білогарифмічні залежності, отримані за методом зміщення рівноваги, для цієї системи характеризуються значеннями $\text{tga} = 1$ як для 18С6, так і для CCl_3COOH (рН = 1). Ми припустили, що таке дещо незвичайне явище (один йон CCl_3COO^- замість трьох) можна пояснити зв'язуванням Bi^{3+} в трихлорацетатний комплекс у водній фазі. У зв'язку з відсутністю в літературі даних про трихлорацетатні комплекси Бісмуту, ми визначили константи стійкості комплексів $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ та $\text{Bi}(\text{CCl}_3\text{COO})_2^+$ металіндикаторним методом. Як індикаторну нами була вибрана система Bi^{3+} -ксиленоловий оранжевий (КО), що використовується як металіндикаторна при комплексонометричному його визначенні. Бісмут утворює при рН 1,0 комплекс BiKO ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм), умовну константу стійкості якого нескладно визначити за даними спектрів поглинання комплексу при різних концентраціях реагентів:



$$K_{\text{ум}} = [\text{BiKO}] / [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{КО}]. \quad (1)$$

Виходячи із закону Бугера-Ламберта-Бера, оптична густина розчину пропорційна концентрації утвореної в розчині забарвленої сполуки. В такому випадку рівноважну концентрацію комплексу BiKO в розчині можна розрахувати:

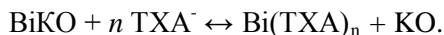
$$[\text{BiKO}] = C_{\text{Bi}} \cdot (A_0 - A_{\text{к}}) / (A_{\text{макс}} - A_{\text{к}}), \quad (2)$$

де $A_{\text{макс}}$ — оптична густина розчину при кількісному зв'язуванні Bi^{3+} в комплекс з КО; A_0 — оптична густина розчину в умовах проведення експерименту; $A_{\text{к}}$ — оптичне поглинання розчину контрольного дослідження, що містить всі компоненти крім Bi^{3+} . Враховуючи, що в умовах проведення експерименту вихідні концентрації Bi^{3+} та КО рівні між собою, їх рівноважні концентрації також рівні між собою і можуть бути розраховані:

$$[\text{Bi}^{3+}] = [\text{КО}] = C_{\text{Bi}} - [\text{BiKO}]. \quad (3)$$

Підставивши значення, отримані за рівняннями (2) і (3) в рівняння (1), розраховуємо величину умовної константи стійкості комплексу BiKO .

При введенні в систему Bi^{3+} -КО трихлорацетатної кислоти частина Бісмуту зв'язується в трихлорацетатний комплекс:



Виходячи з цього, закомплексованість Φ можна записати:

$$\Phi = 1 + \beta_1[\text{TXA}^-] + \beta_2[\text{TXA}^-]^2 + \dots = [\text{BiTXA}^{2+}] + [\text{Bi}(\text{TXA})_2^+] + \dots / [\text{Bi}^{3+}]. \quad (4)$$

Провівши виміри при різних значеннях концентрації CCl_3COOH та побудувавши залежність $(\Phi-1)/[\text{TXA}^-]$ від $[\text{TXA}^-]$, отримуємо пряму, що відсікає на осі ординат відрізок, який відповідає значенню константи стійкості комплексу $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ (β_1) та має кут нахилу, тангенс якого відповідає значенню β_2 (комплекс $\text{Bi}(\text{CCl}_3\text{COO})_2^+$). Значення рівноважних концентрацій компонентів у розчині, необхідні для побудови даної залежності, можна розрахувати, використавши спектри поглинання комплексу BiKO . Так, рівноважна концентрація BiKO в розчині за наявності в системі CCl_3COOH може бути розрахована:

$$[\text{BiKO}] = C_{\text{Bi}} \cdot (A_i - A_K) / (A_{\text{макс}} - A_K), \quad (5)$$

де A_i — оптичні густини розчинів за різних концентрацій CCl_3COOH . Рівноважна ж концентрація KO в розчині може бути знайдена:

$$[\text{KO}] = C_{\text{KO}} - [\text{BiKO}]. \quad (6)$$

Розрахувавши таким чином рівноважні концентрації BiKO і KO та маючи значення $K_{\text{ум}}$, нескладно визначити як рівноважну концентрацію Bi^{3+} в розчині, так і рівноважні концентрації трихлорацетатних комплексів Бісмуту:

$$[\text{Bi}^{3+}] = [\text{BiKO}] \cdot K_{\text{ум}} / [\text{KO}] \quad (7)$$

$$[\text{Bi}(\text{TXA})_n] = C_{\text{Bi}} - [\text{Bi}^{3+}] - [\text{BiKO}]. \quad (8)$$

Рівноважну концентрацію трихлорацетат-йона, через значний надмір CCl_3COOH стосовно металу, можна прийняти рівною загальній її концентрації з урахуванням дисоціації при значенні рН проведення експерименту.

Знайдені таким чином умовні константи стійкості трихлорацетатних комплексів Бісмуту мають значення: $\beta_1 = 5 \pm 1$; $\beta_2 = 3 \pm 1$. Враховуючи гідроліз Бісмуту при рН 1, отримуємо оціночні значення концентраційних констант: $\beta_1 = 13 \pm 3$; $\beta_2 = 8 \pm 3$. Для одно- та двозарядних катіонів металів константи стійкості трихлорацетатів, ймовірно, ще нижчі. Комплекс Бісмуту з 18С6 у воді нестійкий; металіндикаторним методом з KO вдалося лише оцінити значення константи: $\lg \beta < 1-2$.

Виходячи з сказаного, екстракцію трихлорацетатів металів за наявності 18С6 можна представити таким чином:



де n — відповідає заряду катіона металу. Відповідно, вираз для константи екстракції можна записати так:

$$K_{\text{екс}} = [\text{M} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_n] / [\text{M}^{n+}]_{\text{в}} \cdot [18\text{C6}]_0 \cdot [\text{CCl}_3\text{COO}^-]_{\text{в}}^n. \quad (9)$$

Виходячи із даних методу зміщення рівноваги, ми розрахували концентраційні константи екстракції $K_{\text{екс}}$ комплексів металів з 18-краун-6 і трихлор-

ацетат-йоніом [7]. Стійкість бінарних комплексів досліджуваних металів з 18С6 у воді незначна, тому утворенням їх в умовах нашого експерименту можна знехтувати. При розрахунку $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ брали до уваги комплексоутворення Бісмуту з CCl_3COO^- у водній фазі та асоціацію 18-краун-6 з CCl_3COOH в органічній фазі, оскільки експеримент проводили при рН водної фази рівному 1. Зниження $\text{tg}\alpha$ від 3 до 1 є наслідком зв'язування Bi^{3+} в комплекс $\text{BiCCl}_3\text{COO}^{2+}$ в водній фазі та 18-краун-6 в асоціат з CCl_3COOH в органічній фазі при рН = 1. Так, $\lg K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ (за наявності 1 М розчину CCl_3COOLi) складає $5,0 \pm 0,1$. Вплив йонної сили розчину на активність йонів металів і трихлорацетат-йонів враховували з допомогою рівняння Девіс [8]. Відкореговані таким чином значення констант являють собою термодинамічні константи екстракції, логарифм якої для комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ дорівнює 6,8.

Завдяки досить високому значенню $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ та його кількісному вилученню в області рН 1—3 з водного розчину хлороформом, що дає змогу селективно відділити Bi^{3+} від ряду катіонів двозарядних металів, які заважають його атомно-абсорбційному визначенню (наприклад, наявність у кінцевому об'ємі 1 мг Cu^{2+} (лінія 222,6 нм) значно знижує аналітичний сигнал Bi^{3+} за лінією 223,1 нм), розроблена методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Бісмуту.

У ділительну лійку приливають 2,5 мл 5 М розчину CCl_3COOH , 2 мл 0,25 М водного розчину 18С6 та аліквотну частину досліджуваного розчину (< 5,5 мл), що містить 5—100 мкг Bi^{3+} . Розбавляють водну фазу до 10 мл дистильованою водою, прибавляють 10 мл хлороформу і екстрагують протягом 1—2 хвилин. Органічну фазу переносять в мірну колбу ємністю 25 мл, розбавляють до мітки спиртом (метанол, етанол, ізопропанол) і визначають вміст Бісмуту атомно-абсорбційним методом при довжині хвилі 223,1 нм. Результати визначення Bi^{3+} приведені в таблиці.

Таблиця. Результати визначення Бісмуту за наявності нітратів металів (введено 10,5 мкг/мл Bi^{3+} , $n = 4$)

Сторонній метал	$C_{\text{Me}} : C_{\text{Bi}}$	Знайдено Bi , мкг/мл	s , мкг/мл
—	—	10,4	0,3
Fe(III)	40	9,4	0,4
Cu(II)	2000	9,9	0,4
Zn	2000	9,4	0,5
Pb(II)	40	9,2	0,5
Cd	2000	10,1	0,5
Ni(II)	2000	10,0	0,4
Co(II)	2000	10,2	0,4

Як видно з таблиці, методика дає результати, що характеризуються достатньою відтворюваністю й точністю. Досить великі концентраційні надміри ряду металів практично не створюють фактичного впливу на результати визначення Бісмуту. Методика проста у виконанні, експресна і може бути успішно використана в аналітичній практиці.

Висновки

Досліджено умови та вивчено механізм комплексоутворення Bi^{3+} з 18-краун-6 та CCl_3COOH , встановлено склад і стійкість утворених комплексів у воді і органічних розчинниках. Проаналізовано фактори, що впливають на комплексоутворення. Підібрано умови кількісної і разом з тим селективної екстракції комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C}6 \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ хлороформом. Запропоновано методику екстракційного вилучення та подальшого атомно-абсорбційного визначення Бісмуту в різних об'єктах.

Література

1. Абрамов А. А. Экстракция катионов краун-эфирами. *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2000. Том 41, № 1. С. 3—15.
2. Якшин В. В., Вилкова О. М., Плужник-Гладырь С. М., Котляр С. А. Краун-эфиры в экстракции и сорбции. I. Бромпроизводные бензо- и дибензокраун-эфиров в процессах сорбции элементов из кислых водных растворов. *Макрогетероциклы*. 2010. Том 3 (2—3). С. 114—120.
3. Сухан В. В., Назаренко А. Ю., Крониковский О. И. Двухфазные экстракционные системы на основе ассоциатов трихлоруксусной кислоты с полиэфирами. *Украинский химический журнал*. 1989. Том 55, № 11. С. 1188—1191.
4. Сапрыкин Ю. В., Сафиулина А. М., Магомедбеков Э. П., Тананаев И. Г. Экстракция цезия краун-эфирами в различных средах. *Успехи в химии и химической технологии*. 2011. Том XXV, № 7. С. 33—37.
5. Якшин В. В. Стереохимические особенности процессов экстракции краун-эфирами. *Химия и технология экстракции*. М.: РХТУ, 2001. Том 1. С. 39—47.
6. Александров А. И., Курносков А. В., Пашкова Т. В., Аكوпова О. Б. Исследование структуры некоторых краун-эфиров в объемных образцах и пленках Ленгмюра-Блоджетт. *Химия и химическая технология*. 2005. Том 8, № 5. С. 38—43.
7. Сухан В. В., Крониковский О. И., Назаренко А. Ю. Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона. *Журнал аналитической химии*. 1988. Том XLIV, № 11. С. 1953—1958.
8. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. Методы химического анализа. М.: Высшая школа, 2012. 454 с.