

УДК 542.61

ЭКСТРАКЦИЯ ТРИХЛОРАЦЕТАТА КАЛЬЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 В ПРИСУТСТВИИ ТРИХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Приводятся данные о распределении кальция между H_2O и $CHCl_3$ при наличии в системе трихлоруксусной кислоты (CCl_3COOH) и дибензо-18-краун-6 с CCl_3COOH . Показано, что совместное применение трихлоруксусной кислоты и краун-эфира существенно повышает эффективность экстракции кальция в хлороформе.

В настоящее время краун-эфиры и криптанды используются в качестве экстрагентов щелочных и щелочноземельных металлов [1]. Эффективность экстракции, характеризующаяся значениями коэффициентов распределения (отношение равновесных концентраций в органической и водной фазах), зависит от поляризуемости аниона экстрагируемой соли [4]. Как правило, лучше экстрагируются соли с крупными легко поляризуемыми анионами. Известно также, что эффект при экстракции может быть увеличен за счет синергетического действия нескольких экстрагентов [2].

Целью данной работы было изучение экстракции трихлорацетата кальция с помощью дибензо-18-краун-6 в присутствии трихлоруксусной кислоты.

Предварительные исследования показали наличие комплексобразования Ca^{2+} с краун-эфиром дибензо-18-краун-6, а также возможность достижения при экстракции трихлорацетата кальция более высоких концентраций комплекса в органической фазе ($CHCl_3$), чем при экстракции хлорида, нитрата, роданида, пикрата, иодида кальция. Было также выявлено, что растворы трихлоруксусной кислоты в хлороформе растворяют дибензо-18-краун-6 значительно лучше, чем чистый $CHCl_3$.

При изучении собственного распределения трихлоруксусной кислоты между водой и хлороформом определение равновесных концентраций проводилось следующим образом. Равные объемы воды и хлороформа приводились в контакт в делительной воронке. В водной фазе находилась трихлоруксусная кислота, концентрация которой в различных опытах изменялась в широких пределах. После экстракции и отстаивания аликвоту водной фазы оттитровывали стандартным раствором КОН в присутствии метилового красного. Концентрацию трихлоруксусной кислоты в хлороформе определяли по разности ее начальной и конечной концентрации в водной фазе с учетом изменения объемов при экстракции. Поскольку во время экстракции происходило растворение хлороформа в водной фазе, определяли влияние $CHCl_3$ на результаты кислотно-основного титрования. Было установлено, что результаты титрования в воде и воде, насыщенной хлороформом, были одинаковыми в пределах точности метода. Данные о распределении трихлоруксусной кислоты между H_2O и $CHCl_3$ приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что трихлоруксусная кислота распределяется между хлороформом и водой в среднем в соотношении 4:1. Это позволяет при наличии комплекса трихлорацетата кальция с трихлоруксусной кислотой увеличивать концентрацию кальция в органической фазе по сравнению с «холостой» растворимостью в хлороформе. Необходимо также отметить, что трихлоруксусная кислота способствует увеличению взаимной растворимости воды и хлороформа, а в области больших концентраций, приближающихся к концентрации насыщенного раствора трихлоруксусной кислоты в воде, наблюдается полное смешение всех трех компонентов.

Таблица 1

Распределение трихлоруксусной кислоты между водой и хлороформом

Начальная концентрация CCl_3COOH в H_2O , М	Равновесная концентрация CCl_3COOH в H_2O , М	Равновесная концентрация CCl_3COOH в CHCl_3 , М	Коэффициент распределения CCl_3COOH *
0,43	0,35	0,08	0,22
0,86	0,69	0,15	0,22
1,72	1,37	0,34	0,25
2,15	1,71	0,44	0,26
2,57	2,11	0,53	0,25
3,43	2,77	0,77	0,28
4,29	3,30	0,99	0,30
8,58	Полное смешение воды с хлороформом		

* Коэффициент распределения кислоты вычислен как отношение равновесных концентраций CCl_3COOH в CHCl_3 и H_2O .

С целью изучения экстракции трихлорацетата кальция трихлоруксусной кислотой из воды в хлороформ проводилась серия опытов при постоянной концентрации соли и переменной концентрации кислоты и, наоборот, при переменной концентрации соли и постоянной концентрации кислоты. Для этого были приготовлены концентрированные растворы трихлоруксусной кислоты и трихлорацетата кальция. В первом из них концентрацию определяли титрованием в присутствии метилового красного стандартным раствором щелочи, во втором — с помощью пламенной фотометрии. Из таких растворов готовились рабочие смешанные растворы с известной концентрацией обоих компонентов. Результаты распределения трихлорацетата кальция между водой и хлороформом в присутствии трихлоруксусной кислоты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации трихлоруксусной кислоты приводит к росту концентрации кальция в органической фазе. Концентрация кальция в хлороформе в присутствии трихлоруксусной кислоты по сравнению с «холостой» экстракцией может быть увеличена в 100 раз и достигать нескольких сотых моля в 1 л. Очень резкий рост эффективности экстракции наблюдается при концентрации трихлоруксусной кислоты выше 2,5 М.

Результаты изучения экстракции трихлорацетата кальция краун-эфиром в присутствии трихлоруксусной кислоты приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что при совместном присутствии в экстракционной системе дибензо-18-краун-6 и трихлоруксусной кислоты существ-

Таблица 2

Распределение трихлорацетата кальция между водой и хлороформом в присутствии трихлоруксусной кислоты

Концентрация CCl_3COOH в H_2O , М	Концентрация $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ в H_2O , М	Равновесная концентрация кальция в CHCl_3 , М	Коэффициент распределения кальция
0,00*	0,72	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
0,32	0,72	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
0,63	0,72	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
1,26	0,72	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$
1,58	0,72	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$
2,15	0,72	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
2,21	0,72	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$
2,52	0,72	$7,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
2,84	0,72	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$
3,15	0,72	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$
4,29	0,72	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
2,15	0,34	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
2,15	0,56	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
2,15	0,84	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$

* В отсутствие трихлоруксусной кислоты.

Таблица 3

Экстракция трихлорацетата кальция с помощью дибензо-18-краун-6 в присутствии трихлоруксусной кислоты

Концентрация краун-эфира, М	Концентрация CCl_3COOH , М	Концентрация $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$, М	Концентрация кальция в CHCl_3 , М
0,1	0,00*	0,713	0,007
0,1	0,43	0,699	0,020
0,1	0,86	0,677	0,042
0,1	1,72	0,657	0,063
0,1	2,58	0,639	0,080
0,1	4,29	0,633	0,087
0,05	0,00*	0,716	0,004
0,05	2,15	0,685	0,035
0,05	4,29	0,673	0,047

* В отсутствие трихлоруксусной кислоты.

венно улучшается экстракция $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ из воды в хлороформ. Применение трихлоруксусной кислоты позволяет существенно повысить степень закомплексованности краун-эфира в органической фазе. Поскольку предельная концентрация кальция в хлороформной фазе стремится к концентрации комплексона, увеличение последней также позволяет увеличить количество экстрагированного металла. Растворимость дибензо-18-краун-6 в хлороформе невелика [3], а применение трихлоруксусной кислоты, как отмечалось ранее, позволяет ее увеличивать; в результате создаются условия для повышения эффективности экстракции. Наибольшая концентрация кальция в хлороформной фазе, полученная нами в изучаемой системе, составила 0,35 М при коэффициенте распределения кальция 0,5. При таких характеристиках системы можно получать потоки кальция в процессах разделения или извлечения на уровне промышленных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласкорин Б. Н., Якшин В. В. Краун-соединения. Свойства и применение краун-эфиров и криптандов для концентрирования и разделения ионов металлов. — Журн. ВХО, 1985, т. 30, № 5, с. 579—584. — 2. Справочник по экстракции / Под общ. ред. Розена А. М. — М.: Атомиздат, 1976, т. I. — 3. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. — М.: Мир, 1986. — 4. Nishizawa K., Ishino S., Watanabe H., Shinagawa M. — J. Nucl. Sci. Techn., 1984, vol. 21, N 9, p. 694—701.

Статья поступила 25 января 1989 г.

SUMMARY

Extraction of $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ by dibenzo-18-crown-6 with trichloroacetic acid was studied. The calcium extraction data in water—chloroform system in presence of CCl_3COOH and CCl_3COOH with dibenzo-18-crown-6 were obtained. It is shown that the amount of calcium, extracted to the organic phase, is higher when both dibenzo-18-crown-6 and trichloroacetic acid are used.