

УДК 541.183

ИЗМЕРЕНИЕ КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ 18-КРАУН-6 С КАЛИЕМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

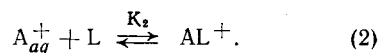
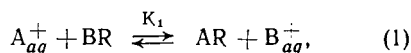
С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Применение комплексообразующих лигандов позволяет направленно изменять селективность ионообменных систем, что существенно расширяет возможности использования метода ионообменного разделения катионов [2]. Такими лигандами для щелочных металлов являются макроциклические полиэферы.

Целью настоящей работы было измерение констант устойчивости комплексов калия с 18-краун-6 при использовании метода сдвига ионообменного равновесия. Поскольку устойчивость комплексов щелочных металлов с рядом макроциклических полиэфиров зависит от кислотности среды [4], измерения производились в широком интервале рН.

Описание процесса ионного обмена однозарядных катионов А и В в присутствии лиганда L уравнениями (1) и (2) позволяет вычислить константу комплексообразования K_2 , если известна константа ионного обмена K_1 ,



Однако при этом должны выполняться следующие условия: лиганд L образует с катионом A^+ комплекс AL^+ , а с катионом B^+ — не образует; в фазе смолы комплек-

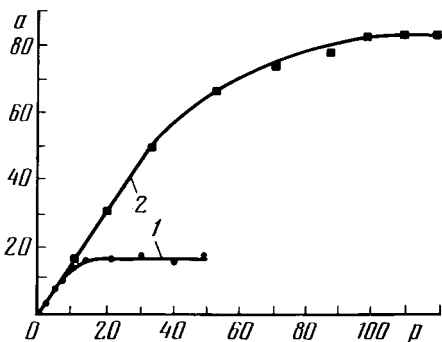


Рис. 1. Кривые сорбции ионообменной смолой Дауэкс 50 полиэфира 18-краун-6. 1 и 2 — соответственно Дауэкс 50×12 и Дауэкс 50×8 в К-форме; а и р — соответственно количество 18-краун-6 в смоле и в растворе, моль·10⁶.

сообразование, которое могло бы проявиться как сорбция лиганда катионитом, отсутствует.

Ранее было показано, что 18-краун-6 образует с калием комплексы типа KL^+ . Ионы Li^+ и H^+ , которые использовались в качестве противоионов V^+ , комплексы с 18-краун-6 в воде не образуют [4, 7]. Литературные данные [1] не позволяют сделать количественную оценку сорбции краун-эфира ионообменной смолой, поэтому нами была изучена возможность такой сорбции. Для решения указанной методической задачи использовали способ насыщения катионита лигандом в статических условиях. К известному количеству катионита в калиевой форме при перемешивании последовательно добавляли порции макроциклического полиэфира 18-краун-6. Объем раствора поддерживали постоянным. После уравнивания определяли концентрацию 18-краун-6 в растворе с помощью фотоколориметрического метода, основанного на экстракции в органический растворитель окрашенного комплекса краун-эфира [3]: комплекс 18-краун-6 с пикратом калия экстрагировался в хлороформ. Соотношения компонентов были следующие: $CHCl_3$ — 25 мл, сантимольярный водный раствор пикрата калия — 25, объем отбираемой пробы 10 мл. Чувствительность метода позволяла работать в интервале количеств краун-эфира $1 \cdot 10^{-7}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ моля. Анализ проводили на ФЭК-56М при длине волны $\lambda = 434$ нм и длине кюветы 50 мм.

Результаты сорбции краун-эфира ионообменной смолой Дауэкс 50 представлены на

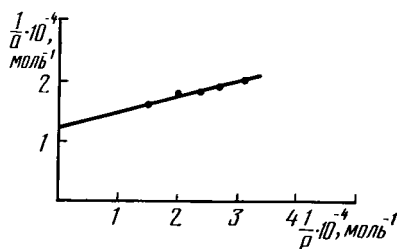


Рис. 2. Кривая сорбции краун-эфира 18-краун-6 ионообменной смолой Дауэкс 50×8 в К-форме в координатах изотермы Лэнгмюра. Обозначения те же, что на рис. 1.

рис. 1 и 2, из которых следует, что сорбция сильноосновным катионитом в калиевой форме краун-эфиров имеет равновесный характер, подчиняется изотерме Ленгмюра и во многом зависит от шивки смолы. Совпадение начальных участков двух кривых сорбции показывает, что константа комплексообразования в фазе сульфокатионита не зависит от степени поперечной связанности. Однако последняя обуславливает распределение пор матрицы ионообменника по размерам, а наличие лиганда, линейные размеры которого близки к среднему размеру порсульфокатионита [2], приводит к стерическим затруднениям при комплексообразовании и проявлению ситового эффекта. Можно предположить, что значения констант комплексообразования в фазе сульфокатионита больше, чем в водной фазе, так как диэлектрическая проницаемость в среде сульфированного сополимера полистирола и дивинилбензола меньше. Но наличие поперечных связей, число которых определяется содержанием дивинилбензола, не дает возможность реализовать предположительно более выгодные для комплексообразования условия. Применительно к задаче измерения константы комплексообразования на основе данных о сорбции краун-эфира однозначно следует выбор смолы Дауэкс 50·12 как ионообменника с незначительной сорбцией, позволяющей использовать уравнения (1) и (2).

Для изучения комплексообразования в кислой среде использовали следующую методику. Порцию смолы в водородной форме емкостью 1,321 ммольа ионов водорода переносили в реакционную емкость и приводили в контакт с раствором KCl (0,01 моль/л) и 18-краун-6 (0,01 моль/л) объемом 100 мл. При достижении состояния равновесия пламенно-фотометрическим методом устанавливали эквивалентную долю калия в смоле. Для найденной эквивалент-

Константы устойчивости комплексов 18-краун-6 с калием в водных растворах

Обмен	pH среды	Эквивалентная доля калия в катионите	Константа ионного обмена (K_1)*	Константа устойчивости (K_2), л/моль*
$K^+ - HR$	2	0,54	3,1**	130 ± 20
$K^+ - LiR$	7	0,48	$3,6 \pm 0,1$	115 ± 10
$K^+ - LiR$	12	0,48	$3,6 \pm 0,1$	115 ± 10

* Без учета коэффициентов активности в растворе и катионите.

** По данным работ [5, 6].

ной доли калия определяли коэффициент ионного обмена по данным, приведенным в работах [5, 6], для ионного обмена калий — водород на сульфокатионите Дауэкс 50-12. Далее путем совместного решения выражений для K_1 и K_2 из уравнений (1) и (2) рассчитывали значения последней (таблица).

Для экспериментов, проводимых в нейтральной и щелочной средах, обеспечивался контакт смолы в литиевой форме соответственно с растворами KCl и KOH и в присутствии комплексона 18-краун-6. При достижении равновесия определяли эквивалентную долю калия в смоле. В условиях ионного обмена без комплексообразования для найденной в описанных выше экспериментах эквивалентной доли калия находили

коэффициент ионного обмена, что давало возможность вести расчет K_2 . Содержание калия и лития в водном растворе и в фазе смолы определялось с помощью метода пламенной фотометрии. Для расчета значений, указанных в итоговой таблице, отбирали данные, сходимость материального баланса по обоим металлам которых не более 0,8 %.

Из результатов, приведенных в таблице, видно, что устойчивость комплексов калия с 18-краун-6 не зависит от pH среды. Полученные значения констант хорошо согласуются с литературными [8], что указывает на широкие возможности метода ионного обмена для изучения устойчивости комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Альтшулер Г. Н., Сапожникова Л. А. Лигандная сорбция макроциклических полиэфигов ионитами КУ-2-4 и КБ-4-2. — Журн. физ. химии, 1983, т. 57, с. 1752—1754. — 2. Гельферих Ф. Иониты. — М.: ИЛ, 1962. — 3. Такати Мако-то, Уэно Катехира. Японский патент № 54—151994. — 4. Progress in Macrocyclic Chemistry/Ed. Christensen. 1979, N. Y., vol. 2. — 5. Reichenberg D., McCauley

D. J. — J. Chem. Soc., 1955, p. 2741 — 6. Reichenberg D., Pepper K. W., McCauley D. J. — J. Chem. Soc., 1951, p. 493. — 7. Smetana A. J., Попов А. Л. — J. Solution Chem., 1980, vol. 9, p. 183—196. — 8. Frensdorff H. F. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, p. 600.

Статья поступила 19 октября 1984 г.

SUMMARY

Stability constant of potassium complex with 18-crown-6 in water (~ 120) has been measured by method of ion exchange. Solution pH have had no effect on this index. Macrocyclic polyether sorption depends on lacing the ion-exchange resin.