

УДК 542.61

**ЭКСТРАКЦИЯ КАЛЬЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6****С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ****(Кафедра неорганической и аналитической химии)**

Изучена экстракция ряда солей кальция краун-эфиром дибензо-18-краун-6 в хлороформ. Выяснено, что такие соли, как пикрат, хлорид, нитрат, роданид, иодид, трифторацетат и трихлорацетат, сильно различаются по способности экстрагироваться краун-эфиром дибензо-18-краун-6 в хлороформ. Показано, что благодаря хорошей растворимости комплекса трихлорацетата кальция с дибензо-18-краун-6 в  $\text{CHCl}_3$  и высокому коэффициенту распределения эта соль удобна для извлечения кальция из водной фазы.

Способность краун-эфиров избирательно образовывать с ионами щелочных и щелочно-земельных металлов устойчивые комплексы [2] позволяет применять эти комплексоны в экстракционных системах для аналитических целей [6], разделения элементов и их изотопов [3—5]. Экспериментально доступной и часто употребляемой характеристикой экстракции являются коэффициенты распределения, определяемые как отношение равновесных концентраций вещества или элемента в контактирующих фазах [1].

Целью исследований был поиск соли кальция, хорошо экстрагируемой в хлороформ краун-эфиром дибензо-18-краун-6. Данный краун-эфир плохо растворим в воде и существенно лучше в органических растворителях [2]. Поэтому в случае образования комплекса иона кальция с дибензо-18-краун-6 между водой и органической жидкой фазой происходит полное разделение двух химических форм: комплекса кальция с краун-эфиром и аква-комплекса.

**Экспериментальная часть**

Для экстракции использовали соли квалификации «хч». Экстракцию проводили в мерных цилиндрах с притертой пробкой. Объемы водной и хлороформной фаз были одинаковые и составляли 10 мл. Мерные цилиндры применяли для фиксации изменения объемов при экстракции. После кратковременного отстаивания (5—10 мин) в мерных цилиндрах и определения изменения объемов для последующего разделения фаз пробы переносили в делительные воронки, где они отстаивались в течение 12—24 ч. Необходимость длительного отстаивания обусловлена возможным взаимным захватом фаз при интенсивном встряхивании. Такой захват неконтролируем и приводит к очень сильному искажению результатов аналитического измерения экстракционных характеристик.

Для пламенно-фотометрического определения концентрации кальция в фазе комплекса с краун-эфиром характерны свои особенности. Установить концентрацию кальция непосредственно в хлороформном растворе невозможно, так как при попадании  $\text{CHCl}_3$  в пламя горелки изменяются температура и структура пламени и создаются условия, не позволяющие получать атомизированное состояние металла. В предварительных экспериментах было изучено влияние хлороформа, переходящего в воду в результате экстракции, на точность определения концентрации кальция. Для этого были приготовлены калибровочные растворы на чистой воде и воде, насыщенной хлороформом в статических условиях. Сравнение показаний прибора показало, что на уровне насыщенного раствора в воде хлороформ не оказывает влияния на точность определения концентрации кальция.

После отстаивания аликвоту органической фазы переносили в делительную воронку для реэкстракции металла в воду. Полноту реэкстракции контролировали с помощью пламенной фотометрии. Число ступеней реэкстракции, которое изменялось от 1 до 4, зависело от концент-

рации кальция в хлороформном растворе. Затем водную фазу, содержащую экстрагированный металл, анализировали с помощью пламенной фотометрии на приборе ААС-1 в эмиссионном режиме при использовании воздушно-ацетиленовой смеси, длина волны атомного спектра испускания кальция составляла 422,67 нм. Концентрации калибровочных растворов, которые готовили растворением металлического кальция квалификации «ОСЧ» в HCl такой же квалификации, изменялись от 0 до 10,2 мкг/мл в пересчете на кальций. Предварительно определяли условия, при которых зависимость между показаниями прибора и концентрацией кальция в калибровочном растворе была линейной ( $y = ax$ ). Дальнейшие измерения проводили при фиксированных значениях параметров, обеспечивающих линейность калибровочного графика. Такими параметрами были расходы ацетилена и воздуха. Исходя из тангенса угла наклона  $a$  находили неизвестные концентрации кальция в пробах. Все концентрации, найденные с помощью пламенной фотометрии, получены с погрешностью  $\pm 2\%$  к определяемой величине.

Известно, что ошибка пламенно-фотометрического анализа может быть обусловлена различием химических форм металла в калибровочных растворах и в анализируемых пробах. В данной работе было показано, что для растворов солей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CNS})_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Pic})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Cp}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$  с одинаковой концентрацией кальция (0—10,2 мкг/мл  $\text{Ca}^{2+}$ ) показания прибора находились в пределах ошибки измерений. Это позволило использовать калибровочные растворы хлорида кальция, исключив возможность систематической ошибки.

Результаты экстракции, проведенной по описанной выше методике, представлены в таблице. Изученные соли сильно различались по способности экстрагироваться краун-эфиром в хлороформ, а также по растворимости их комплексов в  $\text{CHCl}_3$ . Наиболее эффективно экстракция происходит в случае трихлорацетата и пикрата кальция. Но последний плохо растворяется в воде, а его комплекс с дибензо-18-краун-6 — в хлороформе. Поэтому, не смотря на высокие коэффициенты

распределения, пикрат кальция мало пригоден для извлечения кальция с помощью дибензо-18-краун-6. Лучшая растворимость трихлорацетата кальция в воде (до 1,5 м/л) позволяет при меньших, чем в случае пикрата кальция, коэффициентах распределения получать более концентрированные растворы комплекса кальция с дибензо-18-краун-6 в хлороформе.

Результаты экстракции некоторых солей кальция с помощью краун-эфира дибензо-18-краун-6 в хлороформ

| Концентрация, моль/л                  |                               | Равновесная концентрация кальция в $\text{CHCl}_3$ , моль/л | Коэффициент распределения кальция |
|---------------------------------------|-------------------------------|---|-----------------------------------|
| соли кальция в воде                   | краун-эфира в $\text{CHCl}_3$ |   |                                   |
| $\text{CaCl}_2$                       |                               |   |                                   |
| 5,0                                   | 0,1                           | $2,8 \cdot 10^{-4}$   | $5,6 \cdot 10^{-5}$               |
| 2,5                                   | 0,1                           | $0,6 \cdot 10^{-4}$   | $2,4 \cdot 10^{-5}$               |
| 1,0                                   | 0,1                           | $8,5 \cdot 10^{-6}$   | $8,6 \cdot 10^{-6}$               |
| 0,5                                   | 0,1                           | $3,1 \cdot 10^{-6}$   | $6,2 \cdot 10^{-6}$               |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$            |                               |   |                                   |
| 3,7                                   | 0,1                           | Осадок  |                                   |
| 1,85                                  | 0,1                           | $9,9 \cdot 10^{-5}$   | $5,3 \cdot 10^{-5}$               |
| 1,1                                   | 0,1                           | $2,8 \cdot 10^{-5}$   | $2,5 \cdot 10^{-5}$               |
| 0,5                                   | 0,1                           | $1,0 \cdot 10^{-5}$   | $0,2 \cdot 10^{-4}$               |
| $\text{CaI}_2$                        |                               |   |                                   |
| 1,65                                  | 0,1                           | Осадок  |                                   |
| 1,32                                  | 0,1                           | $1,3 \cdot 10^{-4}$   | $9,8 \cdot 10^{-5}$               |
| 0,99                                  | 0,1                           | $2,9 \cdot 10^{-5}$   | $2,9 \cdot 10^{-5}$               |
| 0,66                                  | 0,1                           | $1,8 \cdot 10^{-5}$   | $2,7 \cdot 10^{-5}$               |
| $\text{Ca}(\text{CNS})_2$             |                               |   |                                   |
| 1,67                                  | 0,1                           | Осадок  |                                   |
| 1,34                                  | 0,1                           | $0,42 \cdot 10^{-4}$  | $3,1 \cdot 10^{-5}$               |
| 0,67                                  | 0,1                           | $0,33 \cdot 10^{-4}$  | $4,9 \cdot 10^{-5}$               |
| 0,34                                  | 0,1                           | $0,23 \cdot 10^{-4}$  | $6,7 \cdot 10^{-5}$               |
| $\text{Ca}(\text{Pic})_2$             |                               |   |                                   |
| 0,2                                   | 0,1                           | Осадок  |                                   |
| 0,04                                  | 0,1                           | $7,0 \cdot 10^{-3}$   | 0,2                               |
| 0,02                                  | 0,1                           | $3,8 \cdot 10^{-3}$   | 0,23                              |
| 0,01                                  | 0,1                           | $8,0 \cdot 10^{-4}$   | 0,09                              |
| $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  |                               |   |                                   |
| 3,0                                   | 0,1                           | Осадок  |                                   |
| 2,0                                   | 0,1                           | $2,3 \cdot 10^{-3}$   | $1,15 \cdot 10^{-3}$              |
| 1,5                                   | 0,1                           | $2,0 \cdot 10^{-3}$   | $1,3 \cdot 10^{-3}$               |
| 0,75                                  | 0,1                           | $1,4 \cdot 10^{-4}$   | $2,0 \cdot 10^{-4}$               |
| $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ |                               |   |                                   |
| 1,46                                  | 0,1                           | $3,5 \cdot 10^{-2}$   | $2,46 \cdot 10^{-2}$              |
| 1,46                                  | 0,05                          | $1,8 \cdot 10^{-2}$   | $1,3 \cdot 10^{-2}$               |
| 1,46                                  | 0,025                         | $9,1 \cdot 10^{-3}$   | $6,3 \cdot 10^{-3}$               |
| 1,46                                  | 0,0125                        | $4,6 \cdot 10^{-3}$   | $3,2 \cdot 10^{-3}$               |

При постоянной концентрации соли в воде количество экстрагированного кальция зависит от начальной концентрации краун-эфира. В рассматриваемом случае растворимость дибензо-18-краун-6 невысокая (0,16 м/л при 16 °С), поэтому улучшения экстракции в целях увеличения количества экстрагированного кальция можно добиться, либо существенно улучшив растворимость краун-эфира, либо улучшив «хлоростую» экстракцию трихлорацетата кальция в хлороформе.

Из сопоставления приведенных в таблице результатов следует, что лучше экстрагируются соли с крупными, легко поляризуемыми анионами.

Необходимо также отметить, что при экстракции изученного набора солей образуются осадки комплекса  $\text{Ca}^{2+}$  с дибензо-18-краун-6. Исключение составляют хлорид и трихлорацетат кальция. Вероятно, из-за плохой экстрагируемости  $\text{CaCl}_2$  дибензо-18-краун-6 в органической фазе не достигается концентрация насыщения комплекса этой соли с изучаемым краун-эфиром. Иная ситуация наблюдается в случае трихлорацетата кальция. Его аномальная растворимость в хлороформном растворе краун-эфира, по-видимому, является следствием образования в растворе ионных пар по аналогии с кристаллическим состоянием, поэтому анионы  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$  занимают в комплексе аксиальные положения и координированы ионом кальция через карбоксильные группы. В результате создается благоприятное для растворения расположение трихлорметильных групп относительно молекул растворителя  $\text{CHCl}_3$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по экстракции / Под общ. ред. А. М. Розена. — М.: Атомиздат, 1976, т. 1. — 2. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. — М.: Мир, 1986. — 3. Jepson B. E., de Witt R. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 1175—1177. — 4. Nishizawa K., Watanabe H., Ishino S., Shinaga M. — J. Nucl. Sci. Techn., 1984, vol. 21, N 2, p. 133—138. — 5. Schmidhalter B., Schumacher E. — Helv. Chim. Acta., 1982, vol. 65, N 6, p. 1687—1693. — 6. Takati M., Katsuhira U. — C07D 323/00 N 53 — 60426.

*Статья поступила 5 января 1988 г.*

#### SUMMARY

Extraction of some calcium salts by the crown ether dibenzo-18-crown-6 into chloroform was studied. It has been found, that such calcium salts as  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{Pic})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ , are very differently extracted by this crown ether. It is shown, that due to high solubility of  $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$  — crown ether complex in  $\text{CHCl}_3$  and high distribution coefficient this salt is most suitable among the other salts studied for effective calcium extraction.