

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ТА РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ БІСМУТУ З КРАУН-ЕТЕРАМИ ТА ТРИХЛОРАЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Кроніковський О.¹, Стаднічук Н.²

¹Національний університет харчових технологій, м. Київ, Україна,

oleg.kronikovsky@gmail.com

²ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя Міністерства охорони здоров'я України», м. Київ, Україна,

В роботі досліджено механізм, умови та фактори, що впливають на комплексоутворення Bi^{3+} з 18-краун-6 та трихлорацетат-йонном. Радіус йона Bi^{3+} (0,120 нм) лише в незначній мірі відрізняється від радіусів іонів Tl^+ (0,136 нм) і Pb^{2+} (0,126 нм), які найефективніше екстрагуються в присутності 18C6. 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. 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+} в вигляді комплексу з 18C6 з нітратних розчинів в відсутності трихлорацетат-йонів. В той же час в присутності 18-краун-6 і CCl_3COOH при рН = 1 Бісмут може бути кількісно переведений в органічну фазу. Білогарифмічні залежності, отримані за методом зміщення рівноваги, для даної системи характеризуються значеннями $\text{tg}\alpha = 1$ як для 18C6, 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 в водній фазі. В 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. В якості індикаторної нами була вибрана система Bi^{3+} - ксиленоловий оранжевий (КО), що використовується як металіндикаторна при комплексонометричному його визначенні.

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 18C6 в воді нестійкий; металіндикаторним методом з КО вдалося лише оцінити значення константи: $\lg \beta < 1 - 2$.

Отже, при розрахунку $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ брали до уваги комплексоутворення Бісмуту з CCl_3COO^- в 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 $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ (в присутності 1 М розчину CCl_3COOLi) складає $5,0 \pm 0,1$. Вплив йонної сили розчину на активність іонів металів та трихлорацетат-йонів враховували з допомогою рівняння Девіс. Відкореговані таким чином значення констант являють собою термодинамічні константи екстракції, логарифм якої для комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ дорівнює 6,8.

Завдяки досить високому значенню $K_{\text{екс}}$ комплексу $\text{Bi} \cdot 18\text{C6} \cdot (\text{CCl}_3\text{COO})_3$ та його кількісному вилученню в області рН 1 – 3 з водного розчину хлороформом, що дозволяє селективно відділити Bi^{3+} від ряду катіонів металів, які заважають його атомно-абсорбційному визначенню, нами розроблена методика екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Бісмуту. Методика проста в виконанні, експресна і може бути успішно використана в аналітичній практиці.