

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

УДК 542.61:546.683

КИМ ЕН ГВАН

ЭКСТРАКЦИЯ ТАЛЛИЯ (I) ХЛОРОФОРМЕННЫМИ
РАСТВОРАМИ КРАУН-ЭФИРОВ

02.00.14 -- радиохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 1992 г.



00778731 (X)

Робота виконана на кафедрі радіохімії
Московського Государственного університету ім. М. В. Ломоносова

Научний керівитель: доктор хімічних наук, професор
Іофа Б.Є.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
В. М. Іванов; кандидат хімічних
наук, старший науковий співробітник
А. І. Севаст'янов.

Ведущая організація: Інститут геохімії і аналітичної
хімії ім. В. І. Вернадського.

Захист состоится " 22 " апреля 1992 года в 15⁰⁰ часов
на засіданні Спеціалізованого ради К 053.05.61 в Московському
державному університеті ім. М. В. Ломоносова по адресу:
119899, г. Москва, Ленінські гори, МГУ, Хімічний факультет,
кафедра радіохімії, аудиторія № 308.

С дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Хімічного
факультета МГУ ім. М. В. Ломоносова.

Автореферат розісланий " 20 " марта 1992 года.

Учений секретарь
Спеціалізованого ради,
кандидат фізико-математических
наук

Н. Н. Трошина

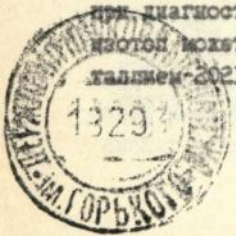
ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы: Экстракция однозарядных катионов щелочных металлов, таллия (I), серебра (I) и др. различными краун-эфирами изучена довольно полно: определены коэффициенты распределения, исследован химизм экстракции, вычислены концентрационные константы экстракции. В основном сделан уклон в исследованиях на выяснение химизма взаимодействия катионов с краун-эфирами. Заметно меньше внимание обращено на влияние природы разбавителей (растворителей) краун-эфиров на значения констант экстракции. При изучении экстракции катионов использованы в основном неорганические анионы, причем в этом случае наблюдали небольшие константы экстракции, следовательно, незначительное извлечение металлов в органическую фазу. Среди органических анионов главенствующую роль во всех исследованиях занимал пикрат-ион. Действительно, ионные пары металла в комплексе с краун-эфиром и пикрат-ионом хорошо извлекаются в органические среды; в этом случае получены наибольшие значения констант экстракции. В некоторых, правда, немногих исследованиях, при экстракции одновалентных металлов краун-эфирами использовались и другие органические анионы. Однако систематических исследований по влиянию природы анионов на извлечение ионов металлов практически не проводилось.

В данной работе сделана попытка несколько восполнить этот пробел на примере экстракции таллия (I). Предполагалось найти зависимость между константами экстракции и какими-либо физико-химическими константами разбавителей краун-эфиров, а также соединений, в состав которых входят органические анионы, извлекаемые в органическую фазу вместе с краун-эфирами. В качестве поставщиков анионов в экстрагируемые пары "таллия (I) - краун-эфир - анион" выбраны литиевые соли нитропроизводных фенола и бензойной кислоты. Нитропроизводные фенола и бензойной кислоты являются кислотами, причем по мере увеличения числа нитрогрупп кислотные свойства этих соединений резко увеличиваются. На примере этих кислот можно проследить влияние их строения на значения и константы экстракции таллия (I) краун-эфирами.

Настоящая работа имела и практическое значение. Изотопы таллия, а именно таллия-201, широко используется в ядерной медицине при диагностике заболеваний сердца человека. Этот циклотронный изотоп может выделяться из облученных ртутных мишеней (вместе с таллием-202) или из облученных таллиевых мишеней. В настоящее вре-



ия появился интерес к другому радионуклиду - таллию-199, который также имеет удовлетворительные ядерно-физические константы и может применяться в ядерной медицине. Tl-199 получается при облучении золота α -частицами. Мы предполагали, что, используя данные по экстракции таллия (I) краун-эфирами, можно будет предположить схему методики его выделения из циклотронных золотых мишеней. Поэтому в работе некоторое, правда, небольшое, место занимает исследование по экстракции золота краун-эфирами.

Цель работы: а). Выяснить химизм экстракции пикрата таллия (I) некоторыми краун-эфирами и определить константы экстракции. б). С привлечением своих и литературных данных попытаться найти зависимости констант экстракции от физико-химических свойств разбавителей краун-эфиров и органических кислот, анионы которых входят в состав экстрагируемой ионной пары. в). Разработать схему экстракционной методики выделения таллия-199 из облученных на циклотроне α -частицами золотых мишеней.

Научная новизна: а). Методом радиоактивных индикаторов изучен химизм экстракции пикрата таллия (I) некоторыми краун-эфирами; определены соответствующие константы экстракции. б). С привлечением своих и литературных данных найдена зависимость констант экстракции пикрата таллия (I) от диэлектрической постоянной инертного разбавителя краун-эфиров. в). Найдена зависимость логарифма констант экстракции таллия (I) краун-эфирами от логарифма констант диссоциации органических кислот, анионы которых входят в связываемую ионную пару. Обнаруженная зависимость позволяет прогнозировать константы экстракции металлов краун-эфирами. Найдена зависимость логарифма констант экстракции краун-эфирами от энергии гидратации анионов, полученных для других экстракционных систем, что позволяет прогнозировать значения констант экстракции металлов и, в частности, таллия (I).

Практическая значимость: а). Полученные закономерности должны наблюдаться для других металлов при экстракции краун-эфирами, что дает возможность прогнозировать константы экстракции при изменении природы разбавителя и аниона.

б). Предложена схема методики выделения таллия-199 без носителя из циклотронных золотых мишеней, облученными α -частицами.

На защиту выносятся: 1). Экспериментальные данные по экстракции таллия (I) некоторыми краун-эфирами, полученные методами радиоактивных индикаторов, 2). Вычисленные константы экстракции таллия

(I) некоторыми краун-эфирами, 3). найденные закономерности экстракции таллия (I) краун-эфирами : (зависимости констант экстракции таллия (I) от природы разбавителя (растворителя) краун-эфиров и органической кислоты, анионы которых входят в состав ионной пары).

Апробация работы: Результаты работы докладывались и обсуждались на конференции молодых ученых химического факультета МГУ в 1991 году и на 9 Всесоюзной конференции по экстракции в 1991 году (г. Адлер).

Публикации: Опубликовано две статьи и два тезиса докладов на двух конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из 97 страниц машинописного текста, 15 рисунков, 34 таблицы. Список использованной литературы включает 64 источника. В диссертации имеются следующие разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, включающая данные и их обсуждение, выводы.

2. Методика определения коэффициентов распределения таллия (I)

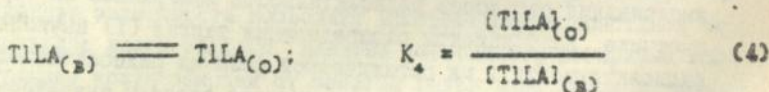
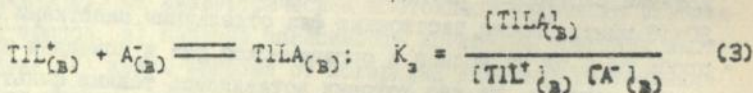
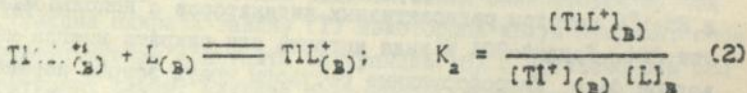
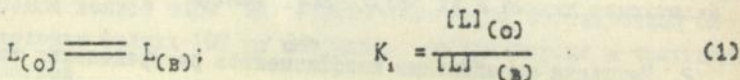
Коэффициенты распределения таллия (I) определялись при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и $25 \pm 1^\circ\text{C}$ методом радиоактивных индикаторов с использованием таллия-204. Таллий-204 в виде нитрата или пикрата всегда находился в водной фазе. Хлороформенные растворы краун-эфиров перемешивались с водными растворами литиевых солей соответствующих кислот в течение 30-40 минут. После расслоения фаз отдельными пипетками отбирали пробы по 1 мл из водной и органической фаз и помещали их в стеклянные чашечки, на дно которых вставлялись тонкие фильтры. После выпаривания растворов радиоактивность измерялась на торцовом β -счетчике. Коэффициенты распределения таллия (I) вычисляли делением радиоактивности 1 мл органической фазы на радиоактивность 1 мл водной фазы. Каждый результат являлся средним значением из минимум трех параллельных опытов.

- ## 3. Экстракция таллия (I) хлороформенными растворами 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо18-краун-6 (ДБ18-краун-6), динитробензо18-краун-6 (ДНДБ18-краун-6), дибензо24-краун-8 (ДБ24-краун-8)

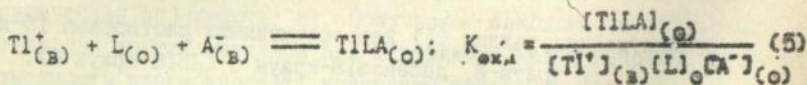
При изучении химизма состав экстрагируемого соединения (ионной пары) определяли методом сдвига равновесия. Изучена зависимость коэффициентов распределения таллия (I) (D) от его собствен-

ной концентрации, концентрации краун-эфира (L) в органической фазе и от концентрации пикрата лития (LiPi). Как показали эти исследования, коэффициенты распределения таллия (I) не меняются от его концентрации в пределах ($10^{-6} \sim 10^{-4}$) моль/л и увеличиваются с ростом концентрации краун-эфира [L] и пикрата иона (PI^{-}). В билогарифмических координатах ($\lg D - \lg [L]_{(o)}$ и $\lg D - \lg [PI^{-}]_{(B)}$) получены прямые линии с тангенсами углов наклона всегда равными единице. На основании исследований был сделан вывод, что в хлороформ экстрагируется ионная пара $Tl^{+}LPi^{-}$. Эти результаты согласуются с большинством литературных данных.

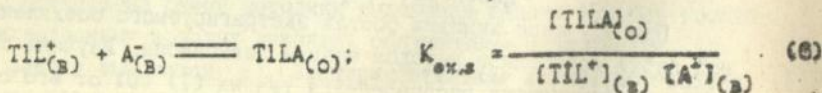
На основании собственных исследований и литературных данных экстракция таллия (I) краун-эфирами описывается следующими равновесиями (A^{-} -анион, входящий в ионную пару):



Реакция экстрагирования записывается:



или



Константы $K_{\text{экд}}$ и $K_{\text{экд}}$ связаны уравнением:

$$K_{\text{экд}} = K_{\text{экд}} \cdot \frac{K_2}{K_1}; \quad (7)$$

Коэффициенты распределения таллия (I) выражаются следующим уравнением:

$$D = \frac{[TILA]_{(O)}}{[Tl^{+}]_{(B)} + [Tl^{2+}]_{(B)} + [TILA]_{(B)}} = \frac{[TILA]_{(O)}}{[Tl^{+}]_{(B)} + [Tl^{2+}]_{(B)}} \cdot \frac{[TILA]_{(B)}}{[Tl^{+}]_{(B)}}; \quad (8)$$

Так как концентрация $[TILA]_{(B)}$ гораздо меньше, чем $[Tl^{+}]_{(B)}$, ее обычно не учитывают. Некоторые авторы в своих работах пренебрегают и концентрацией $[Tl^{2+}]_{(B)}$.

Найдена связь между константами экстракции $K_{\text{экд}}$ или $K_{\text{экд}}$ и коэффициентами распределения таллия (I) D:

$$K_{\text{экд}} = \frac{D}{[L]_{(O)} [A^{-}]_{(B)}}; \quad (9)$$

если пренебречь концентрациями $[Tl^{2+}]_{(B)}$ и $[TILA]_{(B)}$ по сравнению с концентрацией $[Tl^{+}]_{(B)}$ и

$$K_{\text{экд}} = \frac{D (1 + K_2/K_1 [L]_{(O)})}{[L]_{(O)} [A^{-}]_{(B)}} \quad (10)$$

если пренебречь только $[TILA]_{(B)}$.

Во всех уравнениях (1-10) представлены равновесные концентрации веществ, участвующих в экстракции. Некоторые авторы при вычислении констант экстракции ($K_{\text{экд}}$, $K_{\text{экд}}$) подставляли в формулы не равновесные, а начальные концентрации веществ, хотя этого не следовало бы делать.

В нашей работе использован таллий-204 с большой массовой

удельной радиоактивности, что позволяло определить очень малые концентрации таллия (L) в обоих фазах. Действительно, в наших опытах начальные (до опыта) концентрации таллия были на несколько порядков меньше, чем концентрации краун-эфиров и литиевых солей органических кислот и, в частности, пикриновой кислоты. Поэтому правомочно было пренебречь уменьшением начальных концентраций краун-эфиров и анионов используемых кислот в результате образования экстрагируемых соединений и перехода их в органическую фазу. Поэтому нами вычислялись константы экстракции, например, $K_{ex,3}$ и $K_{ex,4}$ по формулам:

$$K_{ex,3} = \frac{D(1+K_1) \left(1 + \frac{K_2}{K_1+1} [L]_{(o)} \text{ нач.} \right)}{[LiA]_{(B)} \text{ нач.} [L]_{(o)} \text{ нач.} K_1} \quad (11)$$

$$K_{ex,4} = \frac{D \cdot \left(1 + \frac{K_2}{K_1+1} [L]_{(o)} \text{ нач.} \right) \cdot \frac{K_1}{K_2}}{[L]_{(o)} \text{ нач.} [LiA]_{(B)} \text{ нач.} \cdot \frac{K_1}{(1+K_1)}} \quad (12)$$

При вычислении $K_{ex,3}$ и $K_{ex,4}$ использованы литературные значения K_1 и K_2 .

В таблице 1 проведены литературные величины K_1 и K_2 , а также $K_{ex,1}$ и $K_{ex,2}$ и значения констант $K_{ex,3}$ и $K_{ex,4}$ получены нами для хлороформенных растворов 15-краун-5, 18-краун-6 и ДВ18-краун-6, $K_{ex,1}$ для хлороформенных растворов ДЦ18-краун-6, ДНДВ18-краун-6 и ДБ24-краун-8. Погрешности в наших значениях $K_{ex,1}$, $K_{ex,2}$, $K_{ex,3}$, $K_{ex,4}$ приведены для доверительной вероятности 0,95. Как видно из табл. 1, наши значения соответствующих констант заметно больше, чем литературные. По нашему мнению это связано с несколькими при-

чинами, но в основном, не с достаточной очисткой хлороформа от этилового спирта и других примесей. Все авторы очищали хлороформ простым промыванием водой (3-5 раз). Мы же перед изучением экстракции обрабатывали хлороформ концентрированной серной кислотой, промывали водой, сушили и перегоняли хлороформ, причем собирали фракцию $+0,5^{\circ}\text{C}$ по сравнению с табличным значением температуры кипения при данном внешнем давлении.

В литературе имеются данные по значениям констант экстракции пикрата таллия (I) ($K_{\text{ex.1}}$ и $K_{\text{ex.2}}$) теми же краун-эфирами, но растворенными в других разбавителях. В литературе делались попытки связать константы экстракции щелочных элементов и таллия (I) с различными характеристиками краун-эфиров: δ - (параметром растворимости по Гиллибрандту), E_s - (полярность растворителя), BP^{H} и BP (влияние растворителя по Хэмилту) и т.д. Однако, не удалось построить корреляционные зависимости констант экстракции краун-эфирами от указанных выше эмпирических параметров разбавителей.

Мы считаем, что одной из основных характеристик "инертных" несольватирующих разбавителей краун-эфиров является диэлектрическая постоянная ϵ . Действительно, образование ионной пары в органической фазе и возможно ее частичная диссоциация должна зависеть от диэлектрической проницаемости разбавителя экстрагента. Поэтому, согласно формуле Борна-Бернала-Фаулера должна наблюдаться зависимость:

$$\lg K_{\text{ex}} = A + B/\epsilon, \quad (13)$$

где ϵ - диэлектрическая проницаемость разбавителя краун-эфира. В табл. 2 и на рис. 1 в координатах $\lg K_{\text{ex}} - 1/\epsilon$ представлены наши и литературные данные для разбавителей хлороформа, хлористого метилена и бензола. Как видно из рис. 1, наблюдается удовлетворительная корреляция между константами экстракции таллия (I) и диэлектрическими проницаемостями ($1/\epsilon$) использованных выше разбавителей краун-эфиров. Понятно, что при использовании таких сольватирующих разбавителей, как эфиры, спирты и т.д. прямолинейные зависимости соблюдаться не будут. Следовательно, для углеводородов их хлорпроизводных можно прогнозировать константы экстракции краун-эфирами при использовании различных "инертных" разбавителей краун-эфиров.

4. Экстракция таллия (I) хлороформными растворами краун-эфиров в присутствии литиевых солей нитропроизводных фенола и бензойной кислоты

Константы экстракции ионов-металлов зависят, с одной стороны, от энергии гидратации анионов, а с другой стороны, от энергии образования ионной пары и перехода ее в органическую фазу, т.е. констант K_2 и K_4 .

По нашему мнению, или только K_2 или произведение $K_2 \times K_4$ должны быть пропорциональны константам диссоциации кислот, анионы которых входят в ионную пару (MLA), а так как константы экстракции $K_{ex,2}$ является произведением всех констант равновесия (1-4), то константы экстракции будут пропорциональны константам диссоциации кислот. Поэтому должна наблюдаться линейная корреляция между логарифмами экстракции и логарифмами констант диссоциации подобных кислот, входящих в ионную пару с каким-либо катионом, связанным с краун-эфиром. Другими словами, должна иметь место линейная корреляция между константами экстракции таллия (I) и $pK_{дисс.}$ кислот нитропроизводных бензойной кислоты и фенола: 4-нитрофенола, 2,4-нитрофенола, 2,6-динитрофенола, 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты), 4-нитробензойной кислоты, 2-хлор-5-нитробензойной кислоты, 2,4-динитробензойной кислоты и 2,4,6-тринитробензойной кислоты. Константы диссоциации этих кислот определены с достаточной степенью точности.

Мы изучили экстракцию таллия (I) хлороформными растворами 18-краун-6 и DB18-краун-6 в присутствии литиевых солей нитропроизводных фенола и бензойной кислоты. Полученные данные приведены в табл. 3 и на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 3 наблюдается хорошая корреляция между $lgK_{ex,2}$ таллия (I) и $pK_{дисс.}$ кислот бензольного ряда. В случае нитропроизводных фенола для прямых "а" выпадают точки для пикриновой кислоты (тринитрофенола). Если же провести прямые "б", то выпадают точки для фенола. Нам кажется, что следует руководствоваться прямыми "а", а завышение точек для тринитрофенола можно объяснить двойным ортоэффектом (диортоэффектом). Действительно, во всех линейных корреляциях с участием заместителей в бензольном кольце в орто-положении обычно наблюдается выпадение точек. Если бы мы находили прямолинейную корреляцию между логарифмами констант экстракции и суммами констант Гаммета и Тафта, то у

нас выпадали бы точки не только для тринитрофенола, но и для 2,4- и 2,6-динитрофенола (т. е. никакой бы корреляции не получилось за счет орто-эффекта этих заместителей). Действительно, корреляция между $\lg K_{\text{дисс.}}$ и суммой констант Гаммета и Тафта для ортосаместителей фенола и даже бензойной кислоты не получается. Однако, мы получили прямые линии для ортосамещенных динитрофенола и бензойной кислоты. Это по нашему мнению связано с однородностью $K_{\text{дисс.}}$ и $K_{\text{ох.з}}$. Однако, уже для диортосамещенной фенола диортосубститuent вызывает выпадение точек из линейной корреляции для пикриновой кислоты. В случае же тринитробензойной кислоты большое удаление реакционного центра от диортосположения не вызывает выпадение из корреляционной прямой точки этой кислоты.

Мы смогли найти данные по экстракции калия краун-эфирами (только три точки: для пикриновой кислоты, 4-нитрофенола и фенола) и при использовании сульфоталеиновых красителей (тоже три точки). Построив корреляционные прямые в координатах $\lg K_{\text{ох.з}} - pK_{\text{дисс.}}$, мы получим также прямые линии.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что, используя корреляционные прямые в координатах $\lg K_{\text{ох.з}} - pK_{\text{дисс.}}$ для соединений (кислот), имеющих схожее построение, можно предсказать не только ход, но и численные значения констант экстракции ($K_{\text{ох.з}}$).

На рис. 2 представлены наши данные по экстракции таллия (I) хлороформными растворами 18-краун-5 и DE18-краун-6 в присутствии литиевых солей нитропроизводных фенола в зависимости от энергии гидратации анионов ($\Delta G_{\text{гидр.}}$). Эмпирические энергии гидратации $\Delta G_{\text{гидр.}}$ получены из опытных данных по экстракции этих анионов амлами в инертном разбавителе. Как видно из рис. 3, наблюдается линейная корреляция между $\lg K_{\text{ох.з}}$ и $\Delta G_{\text{гидр.}}$. Следовательно, можно использовать данные по экстракции аминами и, возможно другими экстрагентами, для прогнозирования констант экстракции металлов краун-эфирами.

5. Возможная схема методики выделения таллия-199 из облученных α -частицами золотых мишеней

На основании выполненных исследований по экстракции таллия (I), золота (I) и (III) можно предложить схему методики выделения таллия-199 из облученного α -частицами золота. После растворения в

царской водке полученный раствор упаривают почти досуха и остаток растворяют в слабой азотной или соляной кислоте. Добавлением муравьиной кислоты осаждают металлическое золото и изотопы ртути. Таллий-199 остается в растворе в одновалентном состоянии. Затем его экстрагируют хлороформным раствором 18-краун-6 и рекстрагируют достаточной концентрированной азотной кислотой.

6. Основные выводы

1. С использованием таллия-204 изучена экстракция пикрата таллия (I) хлороформными растворами 15-краун-5, 18-краун-6, ДБ18-краун-6, ДНДБ18-краун-6, ДПГ18-краун-6 и ДБ24-краун-6. Определенные константы экстракции таллия (I) уменьшаются в следующей последовательности: 18-краун-6 > ДПГ18-краун-6 > ДБ18-краун-6 > ДНДБ18-краун-6 > 15-краун-5 > ДБ24-краун-6.

2. С использованием своих и литературных данных найдена линейная корреляция между $\lg K_{ex,1}$ таллия (I) и обратной величиной диэлектрической проницаемости "инертного" разбавителя краун-эфиров. Найденная зависимость может использоваться и для других металлов и разбавителей.

3. Изучена экстракция таллия (I) хлороформными растворами 18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 из растворов литиевых солей кислот - нитропроизводных фенола и бензойной кислоты; определены логарифмы констант экстракции таллия (I), которые линейно уменьшаются с увеличением $pK_{дисс}$ указанных кислот и с ростом эмпирических энергий гидратации, полученных из экстракционных данных по извлечению этих же анионов аминами.

4. Предложена схема методики выделения таллия-199 из облученных α -частицами золотых мишеней.

Основное содержание диссертации в работах и тезисах докладов:

1. Ким Ен Гван, Б.З.Иофа. Экстракция таллия (I) некоторыми краун-эфирами. Вестник МГУ, сер.2, Химия, 1991, т.22, ;3, с.258.
2. Ким Ен Гван. Экстракция пикрата таллия (I) некоторыми краун-эфирами. Конференция молодых ученых Химического факультета МГУ, январь-февраль 1991 года.
3. Ким Ен Гван, Б.З.Иофа. Тезисы докладов 9 Всесоюзной конференции по экстракции. М., 1991, с.108.

4. Б.З.Иофа., Ким Ен Гван. Влияние природы аниона на экстракцию таллия (I) краун-эфирами. Вестник МГУ, сер.2, Химия, 1992, т.33, № 2, с.160.

Таблица 1
Константы экстракции пикрата таллия (I) хлороформными растворами краун-эфиров (20±2°C)

Конс- танты	Экстрагент					
	15-краун-5	18-краун-6	ДБ18-краун-6	ДНДБ18-краун-6	ДМГ18-краун-6	ДБ24-краун-8
					(25±1°C)	(25±1°C)
$K_{ex,1}$	(2,31±0,025)×10 ⁴	(3,90±0,29)×10 ⁸	(8,83±1,20)×10 ⁴	(7,14±0,33)×10 ⁴	(3,74±0,28)×10 ⁸	(6,79±1,39)×10 ⁴
lg $K_{ex,1}$	4,36	6,59	4,95	3,85	5,57	3,83
$K_{ex,2}$	(1,08±0,025)×10 ⁴	(1,33±0,172)×10 ⁸	(2,21±0,03)×10 ⁷	-	-	-
lg $K_{ex,2}$	4,03	5,12	7,34	-	-	-
$K_{ex,3}$	(2,68±0,059)×10 ⁴	(4,88±0,63)×10 ⁸	(8,83±1,20)×10 ⁴	-	-	-
lg $K_{ex,3}$	4,43	6,68	4,94	-	-	-
$K_{ex,4}$	(1,26±0,029)×10 ⁴	(1,66±0,214)×10 ⁸	(2,21±0,039)×10 ⁷	-	-	-
lg $K_{ex,4}$	4,10	5,22	7,34	-	-	-
lg $K_{ex,1}$ (лит.)	4,0	6,3	4,7	-	-	-
lg $K_{ex,2}$ (лит.)	3,7	-	7,1	-	-	-
lg K_1 (лит.)	0,95	0,80	3,9	-	-	-
lg K_2 (лит.)	1,23	2,27	1,5	-	-	-

Таблица 2.

Зависимость констант экстракции пикната таллия (I) от природы разбавителя 15-краун-5, 18-краун-6 и ДБ18-краун-6 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$).

Разбавитель краун-эфир	I / ε (лит.)	15-краун-5		18-краун-6		ДБ18-краун-6	
		$\lg K_{ex,1}$	$\lg K_{ex,2}$	$\lg K_{ex,1}$	$\lg K_{ex,2}$	$\lg K_{ex,1}$	$\lg K_{ex,2}$
CH_2Cl_2 (лит.)	0,110	5,08	-	6,71	-	5,02	-
CHCl_3	0,208	4,36	4,03	6,59	5,12	4,94	7,34
CHCl_3 (лит.)		4,0	3,7	6,3	-	4,7	7,1
C_6H_6 (лит.)	0,43	1,41	1,77	3,91	2,83	4,49	5,9

Таблица 3.

Зависимость констант экстракции таллия(I) ($K_{ex,3}$ и $K_{ex,4}$) хлороформенными растворами 18-краун-6 и ДБ-18-краун-6 от природы аниона:
 $T=25 \pm 1^\circ C$, $t_{экстр}=45$ мин.

Анион, A^-	рКдисс	$\Delta G_{гидр}$	18-краун-6				ДБ-18-краун-6			
	НА	Дж/моль	$K_{ex,3}$	$lgK_{ex,3}$	$K_{ex,4}$	$lgK_{ex,4}$	$K_{ex,3}$	$lgK_{ex,3}$	$K_{ex,4}$	$lgK_{ex,4}$
	(лит)	(лит)	10^{-3}		10^{-2}		10^{-2}		10^{-4}	
Бензоат	4,20	316	1,11	3,05	0,380	1,58	0,124	1,09	0,311	3,49
4-нитробензоат	3,43	287	2,74	3,44	0,932	1,97	0,481	1,68	1,21	4,08
2-хлор-5-нитробензоат	2,21	-	4,56	3,66	1,55	2,19	1,18	2,07	2,96	4,47
2,4-динитробензоат	2,10	-	5,40	3,73	1,83	2,26	1,21	2,03	3,05	4,48
2,4,6-Тринитробензоат	0,65	284	18,3	4,26	6,22	2,79	9,32	2,97	23,4	5,37
Фенолят	9,95	330	0,488	2,69	0,166	1,22	0,125	1,10	0,317	3,50
4-Нитрофенолят	7,14	265	1,45	3,16	0,491	1,69	0,666	1,84	1,72	4,24
2,4-Динитрофенолят	3,97	234	26,2	4,42	8,89	2,95	9,13	2,96	2,29	5,36
2,6-Динитрофенолят	3,70	234	28,1	4,45	9,56	2,98	9,56	2,98	2,40	5,38
2,4,6-Тринитрофенолят (пикрат)	0,71	197	3960	6,60	1347	5,13	794,3	4,90	199	7,30

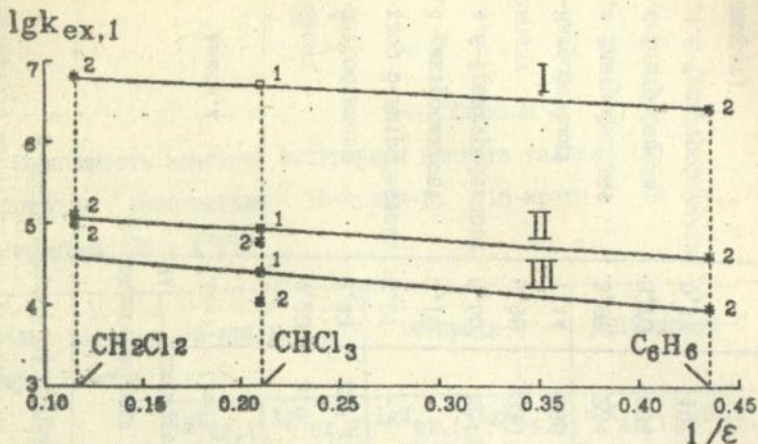


Рис.1. Зависимость логарифма констант экстракции пикрата талия (1) от обратной величины диэлектрической проницаемости разбавителя 18-краун-6 (1), ДВ18-краун-6 (II) и 15-краун-5 (III).

1) — наши данные, 2) — литературные данные

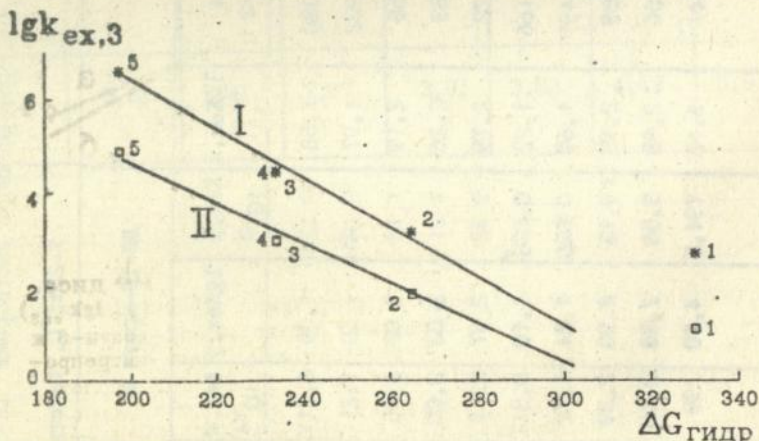


Рис.2. Зависимость логарифма констант экстракции талия (1) от энергии гидратации аниона ($T=25 \pm 1^\circ C$)

I) — 18-краун-6, II) — ДВ18-краун-6

1) — фенол 2) — 4-нитрофенол 3) — 2,4-динитрофенол
4) — 2,6-динитрофенол 5) — 2,4,6-тринитрофенол

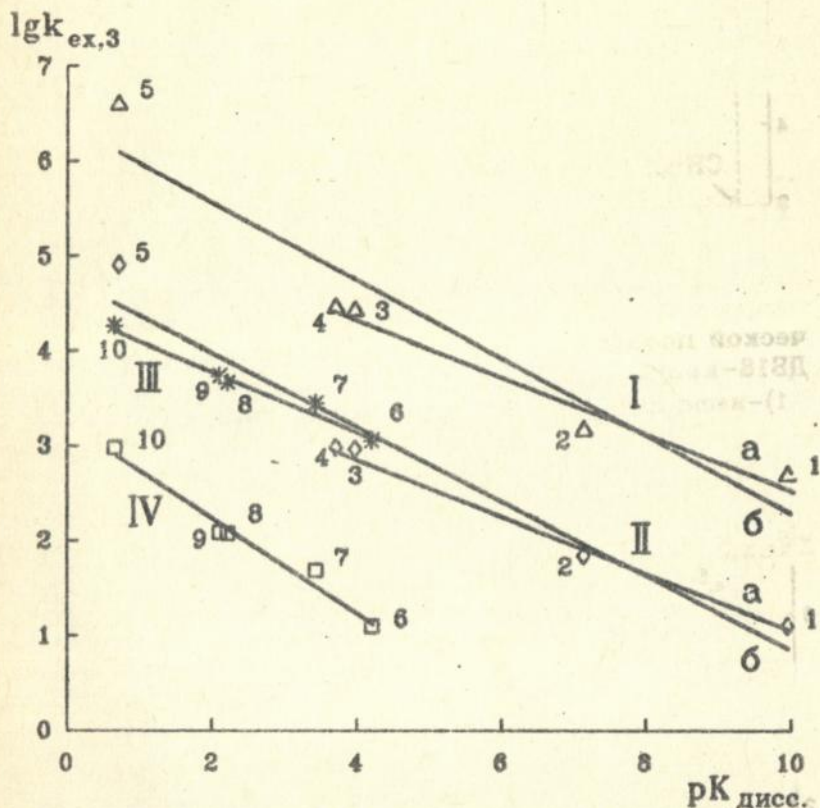
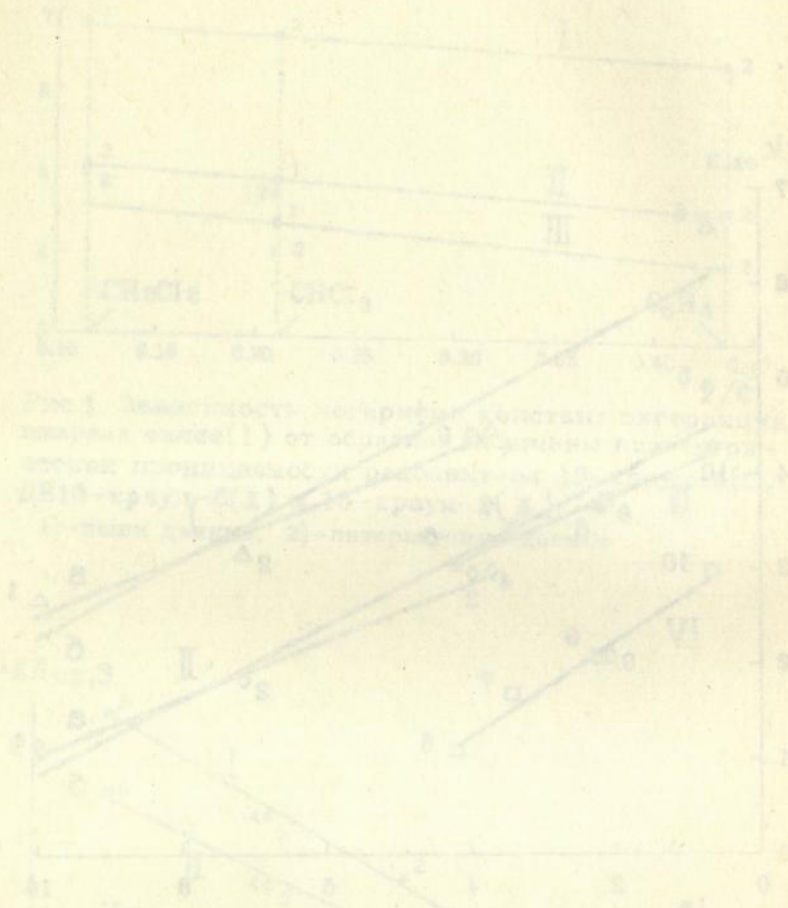


Рис.3. Зависимость логарифма констант экстракции талия(I) ($\lg k_{ex,3}$) при его извлечении хлороформенными растворами 18-краун-6 и ДВ18-краун-6 в присутствии литиевых солей кислот-нитропроизводных фенола и бензойной кислоты от $pK_{diss.}$ этих кислот ($T=25 \pm 1^\circ C$): I и III) - 18-краун-6, II и IV) - ДВ18-краун-6 1) - фенол 2) - 4-нитрофенол 3) - 2,4-динитрофенол 4) - 2,6-динитрофенол 5) - 2,4,6-тринитрофенол 6) - бензойная кислота 7) - 4-нитробензойная кислота 8) - 2-хлор-5-нитробензойная кислота 9) - 2,4-динитробензойная кислота 10) - 2,4,6-три-нитробензойная кислота

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України





Заказ № 70 от 18.03 32, тир. 100 экз.
Отдел печати химического ф-та МГУ



457795

AB 30.432

AB 30.432

КНИГОБЕЛАНЧЕ