

Utjecaj molarnog udjela krunastog etera u smjesi s trioktilfosfin-oksidom na ekstrakciju Pb(II) iona

KUI 15/2003
Prispjelo 19. prosinca 2002.
Prihvaćeno 17. veljače 2003.

J. Budimir, H. Pašalić, R. Kubiček i S. Marić

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, BiH
Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH

U ovom je radu istražena ekstrakcija Pb(II) iona iz vodenih otopina koje su sadržavale pikratni anion i HNO₃, s različitim krunastim eterima [18-kruna-6 (18C6), dicikloheksano-18-kruna-6 (DC18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6)], trioktilfosfin-oksidom (TOPO) i njihovom smjesom u benzenu. Za određivanje koncentracije Pb(II) iona, nakon reekstrakcije, primijenjena je metoda diferencijalne impulsne anodne stripping voltametrije (DPASV), na 20 ± 2 °C.

Dobiveni rezultati pokazuju da djelotvornost ekstrakcije Pb(II) iona u sustavima s jednim ligandom opada u nizu istih množinskih (količinskih) odnosa:



Smjesa TOPO i krunastih etera djeluje sinergetski; distribucijski omjer smjese veći je od zbroja distribucijskih omjera za individualne ligande. Pojava sinergizma kod ligandnih smjesa objašnjena je formiranjem adukata i ovisna je o supstituentima na krunastom eteru i njegovom količinskom omjeru. Sinergetski efekt raste u nizu istih množinskih odnosa:



Ključne riječi: *Olovo, krunasti eteri, trioktilfosfin-oksid, sinergetska ekstrakcija, DPAS voltametrija*

Uvod

Sinergetske ekstrakcije postale su područje istraživanja mnogih znanstvenika kako sa stanovišta proučavanja temeljnih pojava koje pridonose povećanju učinkovitosti i selektivnosti tako i s ekonomskog stanovišta u procesima separacije i koncentriranja.

Još šezdesetih godina istraživači^{1–4} su utvrdili da se dodatkom supstancije s aktivnim kisikom ili dušikom u sustav za ekstrakciju s inertnim otapalima, kao što su benzen, kloroform, ugljik-tetraklorid, heksan ili cikloheksan, povećava učinkovitost ekstrakcije kelatnih kompleksa. Povećanje učinkovitosti pripisano je sinergetskom efektu, kao fenomenu koji je posljedica formiranja adukata između kelata i supstancija koje su nosioci kisika ili dušika.

Shigematsu i suradnici⁵ studirali su sinergetski efekt kod ekstrakcije europij iona s benzoiltrifluoroacetonom u sustavima voda/heksan. Ustanovili su da dodatak još jednog otapala, tipa alkohola, estera, ketona, β-diketona, amina i heterocikličkih komponenata, poboljšava ekstrakciju. Sinergetski efekt posebno je bio izražen kod alkohola i amina zbog nastajanja adukata između europij benzoiltrifluoroacetona i supstancija koje su bile nosioci kisika ili dušika, Lewisovih baza.

Autori^{6–9} sa suradnicima istražili su sinergetsku ekstrakciju di-, tri- i tetravalentnih metalnih kationa uz neutralne organofosforne supstancije kao što su tri-*n*-butilfosfat, trimetilfosfat, tri-*n*-oktilfosfat, tri-2-etilheksilfosfin-oksid, tri-fenil-

fosfin-oksid, di-*n*-butil-*n*-butilfosfonat i *N-n*-butilacetanilid. Nastajanje adukata tipa kelat-organofosforne supstancije potvrđeno je spektroskopskim (IR i UV/ VIS)^{6,7} i kromatografskim metodama.⁸

Od kada je *Pedersen*^{10,11} prvi sintetizirao makrocikličke polietere, poznatije kao krunasti eteri, i istraživao njihova svojstva, oni zauzimaju važno mjesto kao selektivni kompleksirajući ligandi. Mnogi istraživači^{12–31} danas su fokusirani na istraživanja aplikacije krunastih etera na polju kemije kompleksnih spojeva, analitike i separacije kao i na razvitak novih sintetskih postupaka za dobivanje krunastih etera s odgovarajućim funkcionalnim svojstvima.

Iako je primjena krunastih etera u sustavima za ekstrakciju pridonijela povećanju selektivnosti, distribucijski omjer bio je nezadovoljavajući zbog slabe solvatacije neorganskih aniona (NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻) u organskim otapalima. Potškoće vezane za lošu solvataciju aniona mineralnih kiselina u nepolarnim organskim otapalima bile su primarni problem u primjeni krunastih etera u procesima separacije. Taj problem nastojao se riješiti primjenom polarnih anion-solvatirajućih otapala (fenola i alkohola). *Marcus* i suradnici³² primijenili su *m*-krezol za separaciju NaCl iz slаницe. Drugi pristup u rješavanju toga problema istražili su *McDowell* i *Shoun*.³³ Oni su primijenili ekstrakciju ionskih asocijata formiranih od kompleksnog kationa, metal-krunasti eter i aniona organske kiseline topive u organskoj fazi. Na taj način anorganski je anion bio eliminiran iz organske faze. Kao organski anion najčešće se upotrebljava pikrat.

Kombinacijom krunastih etera s drugim ligandima za ekstrakciju, kao što su alkilamini, alkil-fosfati, fosfin-oksidi, sulfonske i alkilfosforne kiseline, postižu se odgovarajući sinergetski efekti.^{34–37}

Kinard i suradnici³⁴ istraživali su sinergetske ekstrakcije alkalnih i zemnoalkalnih kationa s krunastim eterima: 12C4, 15C5, DC18C6, DC21C7 i DC24C8 (DC-dicikloheksano-) uz dodatak di(2-etilheksil)-fosforne kiseline (HDEHP). Ustanovljeno je da sinergetski efekt izražen vrijednošću sinergetskog faktora SF ovisi o kompatibilnosti veličine prstena krunastog etera i promjera kationa, kao i afinitetu zemnoalkalnih elemenata da se kompleksiraju s HDEHP.

Rusdiarso i suradnici³⁵ istraživali su sinergetske ekstrakcije kobalta, Co(II), upotrebljavajući krunaste etere: B15C5, 18C6, DC18C6, DB18C6 i DB24C8 (B-benzo-, DB-di-benzo-), uz dodatak kiselih kelatnih reagenasa, kao što su tenoifluoracetone (HTTA) i 1-fenil-3-metil-4-acilpirazol-5-ol, gdje je acil = benzoil (HPMBP), *para*-terc-butylbenzoil-(HPMB'P) i stearoil- (PMSP). Kao organska otapala upotrebljavani su: CHCl₃, CH₂Cl₂ i ClCH₂CH₂Cl. Utvrdili su da sinergetski faktor ovisi o strukturi krunastog etera, strukturi kiselog kelatnog liganda i otapalu.

Hasegawa sa suradnicima³⁶ istraživao je sinergetske ekstrakcije pikrata Cu(II) i Zn(II) u sustavu voda/kloroform, a *Takeda*³⁷ pikrata alkalnih metala u sustavu voda/benzen s krunastim eterima 12C4 i 15C5 uz dodatak tributilfosfata (TBP). Utvrdili su da u prisustvu TBP, nešto bazičnijeg od krunastih etera, nastaju ionski asocijati s Cu(II) i Zn(II) gdje je stehiometrijski omjer kationa i liganada 1:1:1. Sinergetski efekt 15C5 veći je od 12C4. Jednak poredak učinkovitosti krunastih etera dobiven je kod ekstrakcije Rb(I) i Cs(I) iona.

S obzirom da brojni čimbenici utječu na pojavu sinergizma i veličinu sinergetskog efekta, nužno je eksperimentalnim istraživanjima definirati optimalne uvjete ekstrakcije odgovarajućih metalnih kationa iz različitih matrica.

Radi definiranja utjecaja strukture i koncentracije liganda u binarnoj smjesi na sinergetsku ekstrakciju Pb(II) iona u sustavu voda, pikrat, HNO₃/benzen, u ovom radu su provedene istraživanja ekstrakcije s jednim ligandom i s binarnim smjesama. Kao ligandi upotrebljeni su krunasti eteri, 18-kruna-6 (18C6), dicikloheksano-18-kruna-6 (DC18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6) i organofosforne supstance, trioktilfosfin-oksidi (TOPO).

Ekperimentalni dio

U eksperimentalnim istraživanjima upotrebljeni su:

– Krunasti eteri: 18-kruna-6 (18C6), dicikloheksano-18-kruna-6 (DB18C6) i dibenzo-18-kruna-6 (DB18C6), purum > 97 %, Fluka; trioktilfosfin-oksid (TOPO) purum > 97 %, Fluka; olovo(II) nitrat, Pb(NO₃)₂ p.a., Fluka; benzen, C₆H₆, purum > 99,5 %, Fluka; pikrinska kiselina, C₆H₃N₃O₇ p.a., Fluka; perklorna kiselina 70 %, HClO₄, p.a., Kemika; dušična kiselina 65 %, HNO₃, p.a., Kemika;

– Otopina Pb(II) iona masene koncentracije 1,000 g L⁻¹ u vodi; pripremljen od Pb(NO₃)₂ i HNO₃;

– Otopina pikrinske kiseline koncentracije 4,0 · 10⁻² mol L⁻¹ u vodi;

– Otopina HNO₃ koncentracije 1,0 mol L⁻¹;

– Otopina za reekstrakciju: HClO₄ koncentracije 0,1 mol L⁻¹ u vodi;

– Vodena faza sadržavala je otopine: Pb(II) koncentracije 5,0 · 10⁻⁴ mol L⁻¹; pikrinske kiseline (HA) koncentracije 2,0 · 10⁻² mol L⁻¹; HNO₃ koncentracije 2,0 · 10⁻³ mol L⁻¹;

– Organska faza sadržavala je:

I – otopine krunastih etera (18C6, DC18C6 i DB18C6) u benzenu koncentracija od 1,0 · 10⁻³ do 1,0 · 10⁻² mol L⁻¹;

II – otopine TOPO u benzenu koncentracije od 1,0 · 10⁻³ do 1,0 · 10⁻² mol L⁻¹;

III – otopine binarnih smjesa krunasti eter + TOPO u benzenu pripremljene su odmjerenjem otopina I i II tako da je molarni omjer liganda u otapalu od 1:9 do 9:1.

– Instrumentacija: potencijostat/galvanostat PAR 263 A Princeton Applied Research s pratećim računalom Pentium II i instaliranim programskim sustavom za kontrolu, praćenje i obradu rezultata mjerenja M 250/270. U sastavu potencijostat/galvanostat sustava upotrebljena je ćelija 303 A (EG&G), gdje je radna elektroda kapajuća živina elektroda, referentna elektroda Ag/AgCl i Pt žica kao pomoćna elektroda.

Nakon miješanja jednakih volumena (10 mL) vodene i organske faze (otopine I, II i III) postupak ekstrakcije izveden je upotrebom mehaničke treskalice, brzinom vibracije od 600 U min⁻¹ (Vibromatic J. P. Selecta), na temperaturi 20 ± 2 °C. Vrijeme ekstrakcije od 30 minuta odabrano na temelju preliminarnih ispitivanja. Nakon centrifugiranja u trajanju od 5 minuta, brzinom vrtnje od 500 min⁻¹ (centrifuga Tehnica, PCL-322) odvojena je organska faza. Koncentracija Pb(II) iona u organskoj fazi određena je nakon reekstrakcije otopinom HClO₄. Postupak reekstrakcije izveden je na jednak način kao i ekstrakcija, ali u vremenu od 15 min. Koncentracija Pb(II) iona određena je tehnikom diferencijalne impulsne anodne stripping voltimetrije (DPASV) uz primjenu baždarnih krivulje.

Rezultati

Distribucijski omjeri Pb(II) iona između organske (o) i vodene faze u ekstrakcijskom sustavu s jednim ligandom i s ligandnom smjesom izračunati su na temelju eksperimentalnih mjerenja.

Ako se kao ligand upotrebljava krunasti eter (L),^{8,16,37} formiranje kompleksa uz prisustvo pikrinske kiseline (HA) može se prikazati jednadžbom:



Distribucijski omjer za Pb(II) ione u stanju ravnoteže izražen je kao:

$$K_{M,L} = \frac{[Pb^{2+}]_0}{[Pb^{2+}]} = \frac{[PbLA_2]_0}{[Pb^{2+}] + [PbL^{2+}]}, \quad (1)$$

gdje je $K_{M,L}$ konstanta ravnoteže (Nernstov zakon distribucije)

$[PbLA_2]_0 = [Pb^{2+}]_0$ određena je eksperimentalno, dok je ravnotežna koncentracija $[Pb^{2+}]$ u vodenoj fazi izračunata je iz jednadžbe:

$$[Pb^{2+}] = [Pb^{2+}]_{i,t} - [Pb^{2+}]_0, \quad (2)$$

gdje je $[Pb^{2+}]_{i,t}$ polazna koncentracija Pb(II) iona.

Ako se kao ligand upotrebljava organofosforna supstancija (B), formiranje kompleksa može se prikazati jednadžbom:^{8,37}



Distribucijski omjer za Pb(II) ione u stanju ravnoteže izražen je kao:

$$K_{M,B} = \frac{[PbB_nA_2]_0}{[Pb^{2+}]}. \quad (3)$$

Ako se upotrebljava binarna ligandna smjesa (krunasti eter + organofosforna supstancija), formiranje kompleksa može se prikazati jednadžbom:^{24, 37}



Distribucijski omjer za Pb(II) ione u stanju ravnoteže izražen je kao:

$$K_{M,L,B} = \frac{[Pb^{2+}]_0}{[Pb^{2+}]} = \frac{[PbLA_2]_0 + [PbB_nA_2]_0 + [PbLB_nA_2]_0}{[Pb^{2+}]} \quad (4)$$

odnosno:

$$K_{M,L,B} = K_{M,L} + K_{M,B} + \Delta K, \quad (5)$$

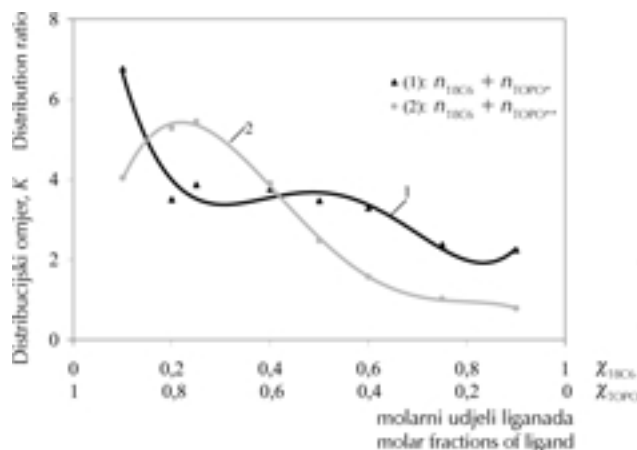
gdje je ΔK povećanje efekta ekstrakcije zbog sinergizma.

U cilju istraživanja sinergizma i definiranja njegovog intenziteta prihvaćeno je izračunavanje sinergetskog faktora (SF) na osnovi poznavanja distribucijskih omjera u ekstrakcijskim sustavima s jednim ligandom prema jednadžbi:³⁴

$$SF = \frac{K_{M,L,B}}{\sum K_{M,L} + K_{M,B}}. \quad (6)$$

Dobiveni rezultati promjene distribucijskih omjera s koncentracijom liganda u ekstrakcijskim sustavima s jednim ligandom (otopine I i II) kod konstantne koncentracije Pb(II) iona prikazani su u tablici 1.

Distribucijski omjeri Pb(II) iona u sustavima s ligandnim smjesama $K_{M,L,B}$ izračunati primjenom jednadžbe 4 i distribucijski omjeri izračunati zbrajanjem $K_{M,L} + K_{M,B}$, primjenom jednadžbi 1 i 3, u ovisnosti o molском udjelu liganda u smjesi prikazani su na slikama 1, 2 i 3.



$$\chi_{18C6} = \frac{n_{18C6}}{n_{18C6} + n_{TOPO}} \quad \chi_{TOPO} = \frac{n_{TOPO}}{n_{18C6} + n_{TOPO}}$$

c = molarni udjeli, n = množina (količina tvari), mol molar fraction amount of substance

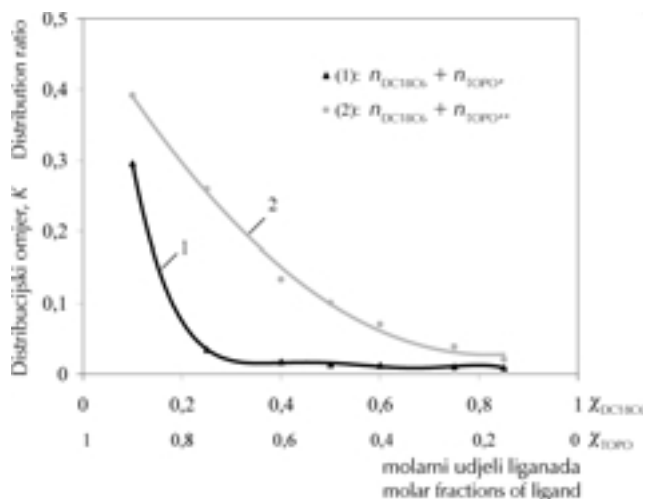
Slika 1 – Promjena distribucijskog omjera Pb(II) iona o molar-nom udjelu liganda u ligandnoj smjesi

$\chi_{18C6} + \chi_{TOPO} : 1 - (*) K_{M,L,B}; 2 - (***) K_{M,L} + K_{M,B}$
 Fig. 1 – Variation of the distribution ratio Pb(II) with the molar fraction of ligand in ligands mixture
 $\chi_{18C6} + \chi_{TOPO} : 1 - (*) K_{M,L,B}; 2 - (***) K_{M,L} + K_{M,B}$

Tablica 1 – Distribucijski omjer Pb(II) iona u ekstrakcijskim sustavima koji sadrže jedan ligand u benzenu

Tabele 1 – Distribution ratio of Pb(II) ions in extraction system with one ligand in benzene

Koncentracija liganda Concentration of ligand $c \cdot 10^3 / \text{mol L}^{-1}$	1,0	2,5	4,0	5,0	6,0	7,5	9,0	10,0
Distribucijski omjer: Distribution ratio:								
18C6	2,72	5,21	3,79	2,39	1,52	0,99	1,78	1,75
DC18C6	0,098	0,033	0,019	0,015	0,013	0,012	0,010	0,008
DB18C6	0,54	1,28	1,76	1,89	1,89	1,74	1,49	1,27
TOPO	0,005	0,027	0,058	0,086	0,115	0,226	0,294	0,279

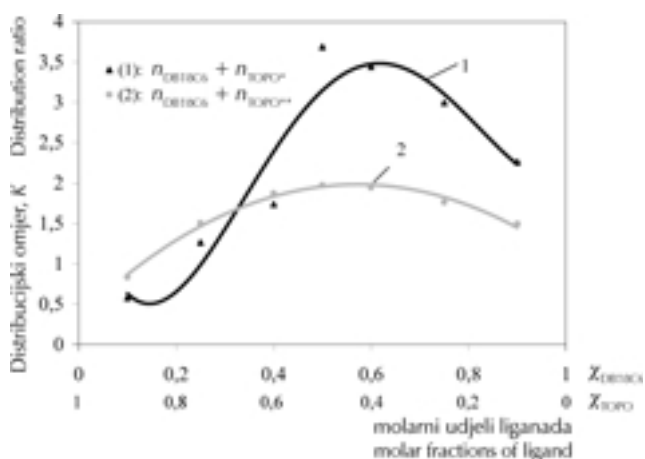


Slika 2 – Promjena distribucijskog omjera Pb(II) iona o molaranom udjelu liganda u ligandnoj smjesi

$\chi_{DC18C6} + \chi_{TOPO}$: 1 – (*) $K_{M,L,B+}$; 2 – (**) $K_{M,L} + K_{M,B}$

Fig. 2 – Variation of the distribution ratio Pb(II) with the molar fraction of ligand in ligands mixture

$\chi_{DC18C6} + \chi_{TOPO}$: 1 – (*) $K_{M,L,B+}$; 2 – (**) $K_{M,L} + K_{M,B}$



Slika 3 – Promjena distribucijskog omjera Pb(II) iona o molaskom udjelu liganda u ligandnoj smjesi

$\chi_{DB18C6} + \chi_{TOPO}$: 1 – (*) $K_{M,L,B+}$; 2 – (**) $K_{M,L} + K_{M,B}$

Fig. 3 – Variation of the distribution ratio Pb(II) with the molar fraction of ligand in ligands mixture

$\chi_{DB18C6} + \chi_{TOPO}$: 1 – (*) $K_{M,L,B+}$; 2 – (**) $K_{M,L} + K_{M,B}$

Za svaki sustav s odgovarajućim molaskim udjelom liganda u ligandnoj smjesi izračunate su vrijednosti sinergetskog faktora SF primjenom jednadžbe 6. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 2.

Usporedbom dobivenih distribucijskih omjera Pb(II) iona kod ekstrakcije u sustavima s jednim ligandom (tablica 1) može se vidjeti da njihova vrijednost ovisi o koncentraciji i strukturi liganda. Porast koncentracije TOPO do koncentracije od $9 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ rezultira povećanjem distribucijskog omjera Pb(II) iona. Ako su ligandi krunasti eteri, povećanje vrijednosti distribucijskog omjera Pb(II) iona s povećanjem koncentracije liganda je do koncentracije $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ za 18C6, $5 - 6 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ za DB18C6 i $1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ za DC18C6. Povećanjem koncentracije krunastih etera distribucijski omjeri se smanjuju.

Promjene distribucijskih omjera Pb(II) iona o promjeni molaskog udjela liganda u binarnim smjesama prikazani su na slikama 1, 2 i 3. Područje molaskih udjela kod kojih je eksperimentalna vrijednost distribucijskog omjera veća od vrijednosti dobivenih zbrajanjem individualnih doprinosa kod jednakih koncentracija liganda pokazuje sinergetsko djelovanje, odnosno izračunate vrijednosti sinergetskog faktora veće su od jedinice (tablica 2). Također se mogu uočiti i područja molaskih udjela kod koji je ukupan učinak u ligandnoj smjesi niži od zbroja njihovih individualnih doprinosa, odnosno vrijednosti sinergetskog faktora niže su od jedan. To je područje antisinergetskog djelovanja i ne pridonosi poboljšanju ekstrakcije. U području molarnog udjela za koje sinergetski faktor ima vrijednosti bliske ili jednake jedan ligandi se u smjesi ponašaju kao u sustavima s jednim ligandom. Kako je prikazano u tablici 2, sinergetskom djelovanju najviše doprinosi krunasti eter 18C6 u području molaskog udjela od 0,25 do 0,9, pri čemu je maksimalni sinergetski efekt za molarni udjel 0,6. Nešto je niži doprinos sinergizmu kod krunastog etera DB18C6 u području molarnog udjela iznad 0,4. Sinergetski maksimum postiže se kod molarnog udjela 0,5 uz DB18C6. Krunasti eter DC18C6 nije pokazivao sinergetski efekt u smjesi sa TOPO. Njegov antisinergetski efekt najviše je izražen kod molarnog udjela < 0,1 i s povećanjem koncentracije od 0,1 do 0,9 bitno se ne mijenja.

Tablica 2 – Sinergetski faktori za ekstrakciju Pb(II) iona s ligandom smjesom

Table 2 – Synergistic factors of extractability Pb(II) ions with ligands mixture

Molarni udjel kruna etera Molar fraction of crown ether	0,10	0,25	0,40	0,50	0,60	0,75	0,90
Sinergetski faktor Synergistic factor							
18C6	0,71	0,96	1,41	2,09	2,34	1,26	1,26
DC18C6	0,75	0,14	0,13	0,14	0,18	0,28	0,44
DB18C6	0,69	0,84	0,93	1,87	1,17	1,70	1,52

Rasprava

Kao što je naglašeno u uvodnom dijelu, pojava sinergizma i veličina sinergetskog efekta ovise o nizu parametara, ali je kod objašnjenja nužno poći od utjecaja koncentracije i strukture liganda.

Učinak strukture liganda može se promatrati kroz kiselobaznu ravnotežu koja ovisi o svojstvima i rasporedu atoma u molekuli liganda, a uključuje induktivne (elektrostatike), steričke i rezonantne efekte.

Formiranje veza između Pb(II) iona i kisika u prstenu krunastog etera, rezultat je ion-dipolnih interakcija. Na stabilnost kompleksa bitno utječe i polarizabilni karakter Pb(II) iona.³⁸ Prema Pearsonovom udjelu tvrdih i mekih kiselina i baza taj metalni ion spada u prelaznu grupu. Zbog maksimalne elektronske gustoće d-orbitale (18 + 2) i razlike u elektronegativnosti veze s donorskim atomima kisika imaju uglavnom izraženu elektrostatiku prirodu.

Optimalni odnos radijusa olovo(II) iona i šupljine krunastih etera³⁴ favorizira formiranje stabilnih Pb(II)-kompleksa u vodenim otopinama u odnosu na komplekse drugih dvovalentnih metala kao što su Cd(II), Cu(II), Zn(II), Sr(II), Ba(II), Hg(II), Ni(II), Co(II).^{10, 38–40}

Trioktilfosfin-oksidi (TOPO) monodentatni je ligand s donornim atomom kisika, koji djeluje kao Lewisova baza u interakciji s metalnim ionom. Supstitucijom molekula vode iz hidratiziranog omotača metalnog iona dolazi do povećanja lipofilnog karaktera kationa, koji pokazuje bolju topivost u nepolarnim organskim otapalima.

Suglasno *Markusu* i *Asheru*³² učinkovite ekstrakcije ionskih asocijata moguće su ako je anion velik, organofilan te ima visok stupanj polarizabilnosti. Na osnovi toga procijenjeno je da meki, polarizabilni, slabo hidratizirani anion pikrinske kiseline, pikrat, može zadovoljiti zahtjeve u ekstrakciji ionskih asocijata. Istraživanja *Talanove* i suradnika⁴¹ potvrdila su tu procjenu.

Veoma značajan utjecaj na učinkovitost ekstrakcije ima priroda organskog otapala. Otapalo ne smije reagirati s komponentama u vodenoj i organskoj fazi, dok njegova topivost u vodi mora biti minimalna. Polarna organska otapala snižavaju konstantu asocijacije i može se pretpostaviti da njihovom upotrebom može doći do sniženja učinkovitost ekstrakcije. Osim toga polarna protonska otapala solvativiraju slobodne krunaste etere u organskoj fazi, smanjujući njihovu aktivnost i distribuciju u vodenu fazu.⁴²

*Hasegawa*²⁷, *Frensdorff*⁴³ i *Shulka*⁴⁴ naznačili su da je povećanje stabilnosti kompleksa u manje polarnim otapalima rezultat povoljnog entalpijskog efekta, koji se objašnjava manjim utroškom energije u koraku desolvatacije kationa u otapalu niže dielektrične konstante.

Strukturna djelovanja, koja se pojavljuju zbog prostornog razmještaja, određena su konformacijom molekule i mogu utjecati na ometanje solvatacije ili mogu onemogućiti stabiliziranje nastalog kompleksnog kationa. Taj utjecaj odražava se na povećanu učinkovitost krunastog etera 18C6 (tablica 1). Niska učinkovitost DC18C6 može se objasniti niskom sposobnošću solvatacije nastalih kompleksa zbog prostornog utjecaja cikloheksilnih skupina. S obzirom da je

za eksperimentalna istraživanja upotrebljena smjesa izomera DC18C6, *cis-syn-cis* i *cis-anti-cis*, pojavljuju se specifične konformacije na prstenu u prisustvu Pb(II) iona. Kristalografski podaci⁴⁵ pokazuju da su kod izomera *cis-syn-cis* obje cikloheksilne skupine okomite na ravninu prstena.

Kompleks Pb(II) s izomerom *cis-anti-cis* više je hidratiziran zbog toga što voda može nesmetano koordinirati s metalnim ionom u prstenu s obje strane kompleksa.^{38,46–48} Položaji cikloheksil-supstituenata, na oba izomera, mogu također imati negativan sterički utjecaj na elektrostatiku interakciju Pb(II) i pikratnog aniona pri formiranju ionskog asocijata, u vodenoj fazi, te negativno utjecati na učinkovitost ekstrakcije.

Slični rezultati dobiveni su u istraživanjima ekstrakcije Pb(II) s DC18C6 u sustavu toluen/voda s rodanidom kao organofilnim anionom.⁴⁰ Obzirom da su ekstrakcijom u sustavu nitrobenzen/voda dobiveni nešto bolji rezultati, zaključeno je da polarnost organskog otapala doprinosi ekstrakciji Pb(II) iona s DC18C6.^{44,49}

Usporedbom vrijednosti distribucijskih omjera 18C6 i DB18C6 (tablica 1) može se vidjeti da uvođenje dvije benzo-grupe u prstenu 18C6 snižava učinkovitost ekstrakcije. To ponašanje može se pripisati induktivnom djelovanju benzo-grupa, čime se smanjuje elektron-donorska sposobnost liganda, što rezultira slabijom interakcijom između metalnog kationa i liganda.^{16, 47,48,50–53}

Relativno veća učinkovitost ekstrakcije iona Pb(II) s DB18C6, u odnosu na DC18C6, može se pripisati povećanoj lipofilnosti benzo-skupina jer je doprinos solvataciji te skupine π_{benz} za oko šest puta veći od doprinosa CH₂ skupine kada je otapalo benzen.⁵⁴

Prema istraživanjima *Talanove* i suradnika⁵⁶ pozitivan utjecaj na učinkovitost ekstrakcije Pb(II) s DB18C6 ima tzv. pikratni efekt koji predstavlja rezultat π - π interakcija između aromatskih jezgara pikratnog aniona i krunastog etera DB18C6. Te interakcije povećavaju stabilnost kompleksa u organskoj fazi, te u tom slučaju dolazi do znatnog povećanja vrijednosti konstante ekstrakcije ionskog asocijata.³⁹

Dobiveni rezultati za vrijednosti distribucijskih omjera u ekstrakcijskim sustavima s ligandnim smjesama (slike 1, 2 i 3 i tablica 2) potvrđuju pretpostavku o sinergetskom djelovanju u odgovarajućem koncentracionom području liganda u ligandnim smjesama. Naime, kada bi se mijenjanjem molarnog udjela mijenjao samo fizikalni smisao prijenosa odgovarajućeg ionskog asocijata u organsko otapalo, promjena distribucijskog omjera odvijala bi se prema ovisnosti dobivenoj zbrajanjem distribucijskih omjera svakog liganda pojedinačno.

Pojava sinergizma objašnjava se formiranjem adukta u organskoj fazi između nastalog ionskog asocijata u vodenoj fazi i neutralnog organofosfornog liganda.^{34–37} Struktura nastalog adukta vjerojatno utječe na sposobnost njegove solvatacije u organskoj fazi.

Povoljna je činjenica, u odnosu na ekstrakcije s kelatnim reagensima, da ekstrakcije s krunastim eterima i organofosfornim spojevima ne ovise o pH vrijednosti vodene faze. Taj utjecaj važan je sa stanovišta hidrolize Pb(II) iona i koncentracije pikratnog aniona koji nastaje disocijacijom slabe pikrinske kiseline.

Zaključci

Dobiveni rezultati pokazuju da djelotvornost ekstrakcije Pb(II) iona u sustavima s jednim ligandom opada u nizu:

$$n_{18C6} > n_{DB18C6} > n_{DC18C6} \approx n_{TOPO}$$

– Dobri preduvjeti za povećanje učinkovitosti ekstrakcije uz sinergetski efekt postižu se kombiniranjem koordinacijsko/solvatacijskih svojstava krunastih etera, koji u osnovnom prstenu imaju šest elektron-donorskih kisikovih atoma (18C6) i organofosfornog liganda tipa trioktilfosfin-oksida.

– Selektivnost i distribucijski omjer Pb(II) iona ne temelje se samo na kompatibilnosti veličine radijusa iona i šupljine osnovnog prstena krunastog polietera već se mora definirati doprinos supstituenata na krunastom eteru i koncentracija liganada u smjesi.

– Vrijednosti sinergetskog efekta nisu u linearnoj ovisnosti s porastom koncentracije krunastog etera u ligandnoj smjesi.

– Usporedbom vrijednosti sinergetskih efekata u smjesi s točno definiranim sastavom utvrđen je porast u nizu:

$$n_{DC18C6} - n_{TOPO} < n_{DB18C6} - n_{TOPO} < n_{18C6} - n_{TOPO}$$

Literatura References

- L. Newman, P. Klotz, *J. Pys. Chem.* **67** (1963) 204.
- G. Goldstein, O. Menis, D. L. Manning, *Anal. Chem.* **32** (1960) 400.
- T. Sekine, D. Dyrssen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26** (1964) 1727.
- F. Umlad, W. Hoffmann, K. U. Meckenstock, *Z. Anal. Chem.* **173** (1960) 211.
- T. Shigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, T. Honjo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **39** (1966) 165.
- J. R. Ferraro, T. V. Healy, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 1463.
- T. V. Healy, J. R. Ferraro, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24** (1962) 1449.
- T. Honjo, M. Horiuchi, T. Kiba, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 1176.
- Y. Masuda, Md. H. Zahir, *Talanta* **42** (1995) 93.
- C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 7017.
- C. J. Pedersen, *Science* **241** (1988) 536.
- K. Mlinarić-Majerski, G. Kragol, *Kem. Ind.* **49** (2000) 239.
- M. Žinić, *Kem. Ind.* **46** (1997) 205.
- R. Kellner, M. Mermert, M. Otto, H. Widmar, "Analytical Chemistry", Wiley, Weinheim (1998) 293.
- V. Piližota, D. Šubarić, *Acta Alimentaria* **28** (1999) 141.
- Y. Takeda, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1027.
- Y. Takeda, H. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52** (1979) 1920.
- Y. Takeda, A. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 733.
- Y. Takeda, N. Ikeo, N. Sakata, *Talanta* **38** (1991) 1325.
- H. Koshima, H. Onishi, *Analytical Science* **1** (1985) 389.
- H. Koshima, H. Onishi, *Analyst* **111** (1986) 1261.
- M. Jawaid, F. Ingman, *Talanta* **25** (1978) 91.
- N. S. Isaacs, "Physical organic chemistry", Longman (1987) 180.
- Y. Takeda, "The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compounds", *Top. Curr. Chem.* **121** (1984) 1.
- T. Iwachido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 703.
- Y. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 2427.
- Y. Hasegawa, H. Wakabayashi, M. Sakuma, T. Sekine, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 2427.
- Y. Hasegawa, T. Nakano, Y. Odori, Y. Ishikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57** (1984) 8.
- Y. Kikushi, Y. Nijima, H. Kita, T. Suzuki, K. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65** (1992) 1506.
- G. Rounaghi, Z. Eshagnhi, E. Ghiamati, *Talanta* **44** (1997) 275.
- G. Rounaghi, Z. Eshagnhi, E. Ghiamati, *Talanta* **43** (1996) 1043.
- Y. Marcus, L. E. Asher, *J. Phys. Chem.* **82** (1978) 1246.
- McDowel, Shoun, Chemical Technology Division Ann.Prog. for Period Ending 31 Mrch, ORNL-5295, Oak Ridge national Laboratory, (1977) 30.
- W. F. Kinard, W. J. McDowel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43** (1981) 2947.
- B. Rusdirso, A. Messaoudi, J. P. Brunette, *Talanta* **40** (1993) 805.
- Y. Hasegawa, H. Miyata, S. Yosida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **59** (1986) 3003.
- Y. Takeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54** (1981) 526.
- R. M. Izatt, R. E. Terry, B. L. Haymore, L. D. Hansen, N. K. Dalley, A. G. Avondet, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7620.
- E. Shchori, N. Noe, J. Jagur-Grodzinski, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1975) 2381.
- S. Dernini, A. Scrugli, S. Palmas, A. M. Polcaro, *J. Chem. Eng. Data* **41** (1996) 1388.
- G. G. Talanova, N. S. A. Elkarim, V. S. Talanov, R. E. Hanes, H. Hawang, R. A. Bartsch, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 1281.
- V. P. Sol'ev, N. N. Strakhova, O. A. Raevsky, V. Rüdiger, H-J. Schneider, *J. Org. Chem* **61** (1996) 5221.
- H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 600.
- J. P. Shukla, A. Kumae, R. K. Singh, *Radiochim. Acta* (1992) 185.
- A. H. Bond, R. Chiarizia, V. J. Huber, M. L. Dietz, *Anal. Chem.* **71** (1999) 2757.
- J. M. Lehn, M. R. Truter, W. Simon, W. E. Morf, P. Ch. Meir, R. M. Izatt, D. J. Eatough, J. J. Christensen, *Structure and bonding* **16**, Springer-Verlag, New York, 1973.
- R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Chem. Rev.* **85** (1985) 271.
- R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, *Chem. Rev.* **91** (1991) 1721.
- R. M. Izatt, G. A. Clark, J. S. Bradshaw, J. D. Lamb, J. J. Christensen, *Sep. Purif. Methods* **15** (1986) 21.
- E. Shchori, J. Jagur-Grodzinski, M. Shporer, *J. Am. Soc.* **95** (1973) 3842.
- T. Sekine, K. Shoida, Y. Hasegawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **41** (1979) 571.
- N. Alizadeh, M. Shamshipur, *Talanta* **40** (1993) 503.
- S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga Zagreb, 1994, 99.
- M. I. Sway, A. S. Ambushamleh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 1607.

SUMMARY

Effect the Mole Fraction of Crown Ethers with Trioctylphosphine Oxide on Extraction of Pb(II) Ion*J. Budimir, H. Pašalić, R. Kubiček, and S. Marić*

Solvent extraction represents the best of all the various separation techniques because of its simplicity, rapidity, applicability to various concentration ranges and purity of products. Moreover, in synergistic system the extracting power of the mixture exceeds the sum of the extracting powers of its components.

Complexation between the crown ethers and metal cation has been studied by different methods. It has been found that the crown ethers have a capacity to form stable stoichiometric complexes with certain metal picrates. However, distribution coefficients for metals were very low, although larger than those observed with mineral acid anions. The positive results were obtained in studies with combination of crown ethers as useful coordinative synergist, with other extractants like alkyl amines, alkyl phosphates, phosphine oxides, sulfonic and phosphoric acids.

Although a recent literature has been accumulated in the last forty years, relatively small number of papers is concerned with synergistic extraction of Pb(II) ions.

The solvent extraction of Pb(II) ions from aqueous solution containing picrate anion and HNO₃ with various crown ethers; 18-crown-6 (18C6), dicyclohexano-18-crown-6 (DC18C6) and dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO) and their mixture in benzene has been studied in this paper. The differential anodic stripping pulse voltammetric method (DASPV) has been used for determination of concentration of Pb(II) ions after back extraction at 25 ± 2 °C. The results show that extractability of Pb(II) ions decreases in the order:

$$n_{18C6} > n_{DB18C6} > n_{DC18C6} \approx n_{TOPO}$$

The effect produced by mixing TOPO with crown ether is synergistic, the distribution ratio of the mixture is greater than the sum of the distribution ratio of the individual components. The synergism of ligands mixture was explained by the means of adduct formation in the organic phase and depends on substituents on crown ether and its amount fraction. It has been found that the synergistic effects increase in the following order:

$$n_{DC18C6} + n_{TOPO} < n_{DB18C6} + n_{TOPO} < n_{18C6} + n_{TOPO}$$

*University of Tuzla, Faculty of Technology
Univerzitetska 8, 75 000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina*

*Received December 19, 2002
Accepted February 17, 2003*