

EXTRACTION AND ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF COMPLEXES OF METAL CARBOXYLATES WITH CROWN ETHERS

O. Kronikovskiy, E. Sokol, O. Kronikovska

National University of Food Technologies

N. Stadnichuk

L. I. Medved's research center of preventive toxicology, food and chemical safety, ministry of health, Ukraine (state enterprise)

Key words:

Crownethers
Extraction
Metals
Complexation

Article history:

Received 04.07.2023
Received in revised form
20.07.2023
Accepted 04.08.2023

Corresponding author:

O. Kronikovskiy

E-mail:

oleg.kronikovsky@gmail.com

Citation: O. I. Кроніковський, Є. В. Сокол, О. П. Кроніковська, Н. О. Стаднічук (2023). Екстракційно-аналітичні характеристики комплексів карбоксилатів металів з краун-етерами. *Наукові праці НУХТ*, 29(4), 185—193.
DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-4-17

ABSTRACT

Extraction in the analysis is one of the most common methods of separating the mixture of elements and their concentration before the final definition. In order to solve this problem, above all, high-level reagents are needed, among which macrocyclic polyethers can be classified, especially since in some cases the selectivity of complex reactions of metal ions with macrocyclic ligands in extraction is increasing.

Complex compounds of metals from crown ethers in water or organic solvents, taken separately, are minor used in analytical practice. The most promising is the use of crown ethers as extractants for the selective extraction of metals from the water phase into organic to separate them.

These extraction systems can be promising for extraction and separation of several elements. The possibility of developing such methods can be foreseen if the quantitative characteristics of stability of these compounds are known — stability constants, and in extraction systems — extraction constants. Having these values, it is possible to calculate the completeness of the binding of the determined ion into a complex compound under the given conditions, to choose the optimal concentration of reagents, and to determine the selectivity of complex formation.

In the article, the possibility of selective extraction of certain cations of metals in the form of multi-ligand complexes with polyether and corresponding protons from the aqueous phase to organic was substantiated. The factors influencing the selectivity of extraction were deeply analyzed, all the conclusions made on the expediency of the use of certain reagents and solvents for the development of methods of extraction separation and extraction of metals in the form of complexes with crown-ethers were made. The research considers the correlations between the extraction properties of these systems and a number of parameters that affect the extraction process.

DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-4-17

ЕКСТРАКЦІЙНО-АНАЛІТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСІВ КАРБОКСИЛАТІВ МЕТАЛІВ З КРАУН-ЕТЕРАМИ

О. І. Кроніковський, Є. В. Сокол, О. П. Кроніковська

Національний університет харчових технологій

Н. О. Стаднічук

ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л. І. Медведя МОЗ України»

Екстракція в аналізі є одним з найбільш поширених методів розділення сумішей елементів і їх концентрування перед заключним визначенням. Для вирішення цієї задачі необхідні перш за все високовибіркові реагенти, до числа яких можна віднести макроциклічні поліетери, тим паче, що в деяких випадках вибірковість реакцій комплексоутворення йонів металів з макроциклічними лігандами при екстракції зростає.

Комплексні сполуки металів з краун-етерами у воді чи органічних розчинниках, взятих окремо, мало використовуються в аналітичній практиці. Найбільш перспективним є використання краун-етерів як екстрагентів для вибіркового вилучення металів з водної фази в органічну з метою їх розділення.

Екстракційні системи можуть бути перспективними для екстракційного вилучення та розділення ряду елементів. Можливість розробки таких методик може бути передбачена, якщо відомі кількісні характеристики стійкості цих сполук — константи стійкості, а в екстракційних системах — константи екстракції. Маючи значення цих величин, можна розрахувати повноту зв'язування визначуваного йона в комплексну сполуку за певних умов, підібрати оптимальні концентрації реагентів, визначити селективність комплексоутворення.

Показана та обґрунтована можливість селективного вилучення певних катіонів металів у виді різнолігандних комплексів з поліетерами і відповідними протийонами з водної фази в органічну. Проаналізовано фактори, що впливають на селективність екстракції, та підтверджено доцільність використання тих чи інших реагентів і розчинників для розробки методик екстракційного розділення та вилучення металів у виді комплексів з краун-етерами. Розглянуто кореляційні залежності між екстракційними властивостями досліджуваних систем і низкою параметрів, що впливають на процес екстракції.

Ключові слова: краун-етери, екстракція, метали, комплексоутворення.

Постановка проблеми. Екстракція катіонів металів макроциклічними поліетерами інтенсивно досліджується фахівцями в галузі аналітичної хімії та екстракційної технології (Vogtle, & Weber, 1985; Hiraoka, 1986). Запропоновано ряд методів, що ґрунтуються на утворенні комплексів M^{n+} –краун-етер–аніон барвника (Lehn, Atwood, Davies, MacNicol, & Wogtle, 1996). Однак ці методи непридатні для екстракції із сильно кислих розчинів ($pH < 2-3$), які досить часто зустрічаються на практиці. Це пов'язано з протонізацією аніона барвника в кислому середовищі. Такого недоліку позбавлені методи, що базуються на екстракції нітратів.

Водночас перехід від великих гідрофобних органічних протийонів до нітрат-йону значно понижує значення констант екстракції, а в деяких випадках і коефіцієнт розподілу.

Попередні досліді показали, що цим недолікам можна запобігти, використавши як протийони карбоксилат-йони (Назаренко, Крониковский, & Сухан, 1987). Самі одноосновні аліфатичні монокарбонові кислоти є хорошими екстрагентами більшості йонів металів, для яких характерний катіонний стан у водних розчинах. Однак загалом цей клас екстракційних реагентів не відзначається високою селективністю, тому виникає необхідність використання додаткових реагентів і створення умов для збільшення селективності дії монокарбонових кислот.

Ми припустили, що використання як комплексоутворюючих реагентів поліетерів, які здатні утворювати комплекси з великою групою йонів і в той же час виявляють себе як селективні екстрагенти, має привести як до збільшення ступеня вилучення карбоксилатів металів в органічну фазу, так і дасть змогу розділити їх (Сухан, Крониковский, & Назаренко, 1988).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У літературі є ряд даних щодо екстракції катіонів металів в екстракційних системах з використанням краун-етерів і монокарбонових кислот (Bader, & Bukhzam, 2014), що надає можливість розробки методик їх селективного вилучення та визначення.

Можливість розробки таких методик може бути передбачена, якщо відомі кількісні характеристики стійкості сполук — константи стійкості, а в екстракційних системах — константи екстракції.

Для розробки методик розділення, вилучення та визначення катіонів металів у таких екстракційних системах необхідно було дослідити та систематизувати вплив ряду факторів на екстракційну здатність цих систем, розглянути й обґрунтувати методи розрахунку кількісних характеристик комплексоутворення та екстракції, оскільки в літературі є лише розрізнені дані з цієї проблеми.

Мета статті полягає в дослідженні екстракційно-аналітичних характеристик комплексів карбоксилатів металів з краун-етерами з метою підбору умов кількісної і разом з тим селективної екстракції цих комплексів для розробки методик вилучення та подальшого визначення відповідних металів у різних об'єктах. Можливість розробки таких методик може бути передбачена, якщо відомі кількісні характеристики стійкості сполук — константи стійкості, а в екстракційних системах — константи екстракції.

Матеріали і методи. Розчин 18-краун-6 ("Aldrich"), робочі розчини нітратів металів готували розчиненням наважок солей у воді та додатково стандартизували комплексонометрично. Вихідний розчин Pb^{2+} готували розчиненням точної наважки металічного свинцю (99,9%) в нітратній кислоті кваліфікації «х.ч.». Розчин трихлорацетатної кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Хлороформ очищали багаторазовим промиванням водою.

Вміст Плюмбуму в водній та органічній фазах визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «Сатурн-3П-1» (довжина хвилі 283,3 нм, полум'я пропан-бутан — повітря). Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО «Семі» (м. Суми). Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі ЕВ-74 зі скляним електродом.

Викладення основних результатів дослідження. Для вивчення впливу природи монокарбонової кислоти на екстракцію комплексів металів з поліетерами була вибрана система Pb^{2+} — 18-краун-6 — карбонова кислота. Це пов'язано з тим, що Плюмбум здатен вилучатися в органічну фазу як самими карбоновими кислотами при високих їх концентраціях (1—2 моль/л) (Сухан, Крониковский, & Назаренко, 1988), так і поліетерами в системах з аніонами барвників (Bond, Dietz, & Chiarizia, 2000; Rehman Ali, Anwar, & Yawar, 2006) та неорганічними йонами (Назаренко, Крониковский, & Сухан, 1987).

Експеримент проводили таким чином: в ділительну лійку поміщали необхідну кількість водного розчину 18C6, розчин солі Плюмбуму (II), певну кількість розчину нітратної кислоти чи літій гідроксиду для створення необхідного значення рН і доводили об'єм водної фази до 5 мл. Екстрагували протягом 2 хв хлороформним розчином карбонової кислоти. Після розділення фаз вимірювали рН водної фази. Вміст Плюмбуму у фазах після екстракції контролювали атомно-абсорбційним методом.

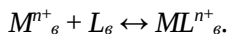
Таким чином були отримані ізотерми екстракції карбоксилатів Плюмбуму, а також комплексів його з 18C6 і карбоновими кислотами. За відсутності сольватуючих добавок не виявлено помітної ($> 1\%$) екстракції Pb^{2+} із 0—2 моль/л розчинів нітратної і трихлорацетатної кислот та 0—0,1 моль/л розчину бромпропіонової кислоти; 0,05 моль/л розчини бромкапронової і капронової кислот помітно екстрагують Плюмбум у слабкокислому середовищі.

Введення в екстракційну систему краун-етера 18C6 значно підвищує ступінь екстракції Плюмбуму карбоновими кислотами і розширює область рН максимального вилучення, тобто в системі утворюються добре екстраговані координаційні сполуки. Для карбонових кислот можна підібрати умови кількісної екстракції Плюмбуму; для нітратної кислоти максимальне значення вилучення Pb^{2+} досягає близько 85%, що спостерігається при її концентрації рівній 1,5—2 моль/л.

Досліджена залежність ступеня вилучення Плюмбуму від концентрації компонентів. Як і в раніше вивчених (Pavithran, Varma, & Reddy, 2003) комплексах, Pb^{2+} координує одну молекулу 18C6, що підтверджується як методом молярних відношень, так і логарифмічним методом. Методом зсуву рівноваги виявлено також, що до складу екстрагованих комплексів входять два аніони, тобто в досліджуваних умовах в органічну фазу Плюмбум переходить у вигляді комплексу $PbLA_2$.

Дані екстракційні системи можуть бути перспективними для екстракційного вилучення та розділення ряду елементів (Васильєва, Горліченко, Шевченко, Шепеліна, & Ганін, 2009). Можливість розробки таких методик може бути передбачена, якщо відомі кількісні характеристики стійкості цих сполук — константи стійкості, а в екстракційних системах — константи екстракції. Маючи значення цих величин, можна розрахувати повноту зв'язування визначуваного йона в комплексну сполуку за таких умов, підібрати оптимальні концентрації реагентів, визначити селективність комплексоутворення.

Отримані на прикладі Плюмбуму дані про вивченню комплексоутворення та екстракції в системі метал–поліетер–карбонова кислота дають змогу описати існуючі в двофазній системі рівноважні процеси. Катіон металу у водній фазі здатен зв'язуватися в бінарний комплекс з поліетером:



Кількісно цей процес характеризується константою стійкості:

$$\beta_L = [ML^{n+}]_o/[M^{n+}]_o[L]_o.$$

Процес розподілу поліетеру і карбонової кислоти між органічним розчинником та водою характеризується відповідними константами розподілу:

$$L_o \leftrightarrow L_o; \quad P_L = [L]_o/[L]_o;$$

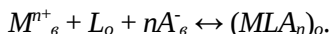
$$HA_o \leftrightarrow HA_o; \quad P_{HA} = [HA]_o/[HA]_o.$$

Монокарбонова кислота, яка міститься як в органічній так і в водній фазах, здатна дисоціювати в водну фазу:

$$HA_o \leftrightarrow H^+_o + A^-_o; \quad K_{HA} = [H^+]_o[A^-]_o/[HA]_o;$$

$$HA_o \leftrightarrow H^+_o + A^-_o; \quad K_{HAo} = [H^+]_o[A^-]_o/[HA]_o.$$

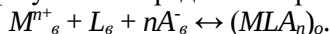
Реакцію утворення в органічній фазі екстрагованої комплексної сполуки можна записати у вигляді рівняння:



Константа рівноваги цього процесу являє собою загальну константу екстракції:

$$K_{ex} = [MLA_n]_o/[M^{n+}]_o[L]_o[A^-]_o^n.$$

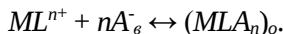
При використанні водорозчинних краун-етерів та введенні їх в реакційну систему у вигляді розчинів цих лігандів у воді, процес утворення комплексу та виділення його в органічну фазу можна представити рівнянням:



Константа рівноваги цього процесу дорівнює:

$$K^*_{ex} = [MLA_n]_o/[M^{n+}]_o[L]_o[A^-]_o^n.$$

За умови, що в водній фазі утворюється комплекс ML^{n+} , процес екстракції можна представити рівнянням:



Відповідна константа рівноваги, що являє собою константу екстракції, може бути записана у такому вигляді:

$$K^{**}_{ex} = [MLA_n]_o/[ML^{n+}]_o[A^-]_o^n.$$

Константи екстракції K_{ex} , K^*_{ex} , K^{**}_{ex} пов'язані між собою такими залежностями:

$$K^*_{ex} = K_{ex}P_L;$$

$$K^{**}_{ex} = K^*_{ex}\beta_L;$$

$$K_{ex} = K^{**}_{ex}\beta_L/P_L.$$

Знаючи величину однієї з констант екстракції та відповідні значення константи розподілу краун-етера і константи стійкості комплексу у воді, можна розрахувати значення іншої константи екстракції, яка нас цікавить.

Для розрахунку констант екстракції необхідно мати значення рівноважних концентрацій присутніх у системі компонентів. Якщо припустити, що метал переходить в органічну фазу виключно в вигляді комплексу MLA_n , то рівноважну концентрацію цього комплексу в органічній фазі після екстракції можна визначити, знайшовши відповідним інструментальним методом вміст металу в органічній фазі.

Розрахунок рівноважної концентрації краун-етера проводимо, виходячи з того, що за умов рівноваги загальна концентрація ліганда складає:

$$C_L = [L]_o + [L]_o + [ML^{n+}]_o + [MLA_n]_o;$$

$$[L]_o = [L]_o/P_L;$$

$$[ML^{n+}]_o = \beta_L[M^{n+}]_o[L]_o/P_L;$$

$$C_L = [L]_o + [L]_o/P_L + \beta_L[M^{n+}]_e[L]_o/P_L + [MLA_n]_o,$$

звідки

$$[L]_o = (C_L - [MLA_n]_o)P_L/(1 + P_L + \beta_L[M^{n+}]_e).$$

При розрахунку рівноважної концентрації карбоксилат-йона зважаємо, що за умов рівноваги загальна концентрація карбонової кислоти при відсутності її димеризації дорівнює:

$$C_{HA} = [A^-]_e + [HA]_e + [HA]_o + n[MLA_n]_o;$$

$$[HA]_o = [HA]_e + P_{HA};$$

$$[HA]_e = [H^+]_e[A^-]_e/K_{HA};$$

$$C_{HA} = [A^-]_e + (1 + P_{HA}) [H^+]_e[A^-]_e/K_{HA} + n[MLA_n]_o,$$

звідки

$$[A^-]_e = C_{HA} - (1 + P_{HA}) [H^+]_e[A^-]_e/K_{HA} - n[MLA_n]_o.$$

Якщо за умов проведення експерименту можливе утворення асоціатів карбонової кислоти з поліетером, то їх рівноважні концентрації також необхідно враховувати (Atanassova, & Dukov, 2005).

Розрахунок рівноважної концентрації металу базується на тому, що за умов рівноваги загальна концентрація металу дорівнює:

$$C_M = [M^{n+}]_e + [ML^{n+}]_e + [MLA_n]_o.$$

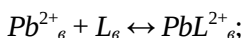
Якщо $[M^{n+}]_e < [ML^{n+}]_e$, тоді більш повно процес екстракції описує константа екстракції K^{**}_{ex} , для розрахунку якої необхідно знати рівноважну концентрацію комплексу ML^{n+} у водній фазі:

$$[ML^{n+}]_e = \beta_L[M^{n+}]_e[L]_o/P_L = \beta_L[M^{n+}]_e (C_L - [MLA_n]_o)/(1 + P_L + \beta_L[M^{n+}]_e).$$

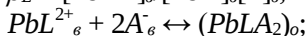
Якщо ж $[M^{n+}]_e > [ML^{n+}]_e$, то більш повно екстракційну систему характеризує константа екстракції K_{ex} , для розрахунку якої необхідно мати значення $[M^{n+}]_e$:

$$[M^{n+}]_e = (C_M - [MLA_n]_o)(1 + P_L + \beta_L[M^{n+}]_e)/(1 + P_L + \beta_L([M^{n+}]_e + C_L - [MLA_n]_o)).$$

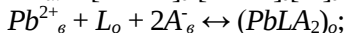
Отже, з урахуванням комплексоутворення у водній фазі та розподілом лігандів між органічним розчинником і водою, процеси, що відбуваються в екстракційній системі Плюмбум–поліетер–карбонова кислота, можна представити такою схемою:



$$\beta_L = [PbL^{2+}]_e/[Pb^{2+}]_e[L]_e;$$



$$K^{**}_{ex} = [PbLA_2]_o/[PbL^{2+}]_e[A^-]_e^2;$$



$$K_{ex} = [PbLA_2]_o/[Pb^{2+}]_e[L]_o[A^-]_e^2;$$

$$\lg K_{ex} = \lg K^{**}_{ex} + \lg \beta_L - \lg P_L.$$

За умов проведення експерименту з урахуванням констант димеризації карбонових кислот (Rehman, Ali, Anwar, & Yawar, 2006) утворенням димерів можна знехтувати. Аналогічно в розбавлених розчинах можна знехтувати міжлігандною взаємодією, яка є причиною зниження екстракції при високих концентраціях кислот (Sung, Moorthy, Song, & Ha, 2014). При розрахунках приймали $\lg \beta_L = 4,27$ (Gagabe, Satoh, Satoh, & Sawada, 2006).

Задаючи експериментально отримані значення концентрацій Плюмбуму в водній та органічній фазах при відомих загальних концентраціях компонентів і рН, розраховували рівноважні концентрації компонентів в обох фазах. На основі отриманих значень рівноважних концентрацій, розраховували K^{**}_{ex} . Експеримент

проводили за умов, коли основна частина Плюмбуму, який знаходився у водній фазі, була зв'язана в комплекс з 18С6 (табл. 1, 2), що суттєво зменшує вплив похибки в значеннях P_L та β_L . В той же час дані, отримані в умовах, коли лише незначна частина Плюмбуму зв'язана в бінарний комплекс (табл. 3), також узгоджуються з іншими. Відповідно, прийняті значення P_L та β_L прийнятні в умовах нашого експерименту.

Таблиця 1. Визначення константи екстракції комплексу $Pb18C6(TXA)_2$; ($pK_{HA} = 0,66$)

pH	C _{18C6}	C _{Pb2+}	C _{ТХА-}	R, %	lgK ^{**} _{ex}	lgK ^{**} _{ex} (терм)
	моль/л					
1,18	2,0·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	0,02	44	4,18	4,57
			0,03	50	3,93	4,35
			0,10	87	3,73	4,40
			0,05	70	3,79	4,33
1,45	1,5·10 ⁻⁴		0,05	62	3,86	4,40
2,01	2,0·10 ⁻⁴		0,01	36	4,40	4,67
			0,02	56	4,17	4,56
			0,03	68	4,05	4,47
		0,04	75	3,95	4,43	
2,13	4,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	0,01	56	4,25	4,52
			0,02	82	4,18	4,57
			0,03	94	4,34	4,74
			0,05	95	4,14	4,67
lgK ^{**} _{ex} = 4,55 ± 0,01; lgK _{ex} = 8,02						

Таблиця 2. Визначення константи екстракції комплексу $Pb18C6(NO_3)_2$

C _{18C6}	C _{Pb2+}	C _{HNO3}	R, %	lgK ^{**} _{ex}	lgK ^{**} _{ex} (терм)
МОЛЬ/Л					
5,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	0,050	16,0	1,92	2,45
		0,073	22,5	1,77	2,37
		0,100	31,0	1,70	2,37
		0,120	31,4	1,58	2,34
		0,200	56,0	1,54	2,41
lgK ^{**} _{ex(терм)} = 2,35 ± 0,01; lgK _{ex} = 5,82					

Таблиця 3. Визначення константи екстракції комплексу $Pb18C6(BKK)_2$; ($pK_{HA}(CHCl_3) = 4,42$)

pH	C _{18C6}	C _{Pb2+}	C _{БКК} ·10 ³	R, %	lgK ^{**} _{ex}
	моль/л				
3,04	5,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	2	8	7,20
2,96			4	16,2	7,11
2,93			6	24,5	7,04
2,90			8	33,0	7,04
2,88			10	41,0	7,04

2,88			12	50,0	7,04
2,86			16	66,0	7,12
2,88			20	78,0	7,18
2,00		1,0·10 ⁻⁴	50	40,0	7,25
2,24			50	67,0	7,26
2,59			50	83,0	7,01
$\lg K_{ex}^{**} = 7,10 \pm 0,08; \lg K_{ex(терм)}^{**} = 7,20; \lg K_{ex} = 10,67$					

Отримані таким чином концентраційні константи залежать від йонної сили. Раніше (Dukov, & Atanassova, 2003) було показано, що ця залежність при $\mu < 0,7$ задовільно описується рівнянням Девіс. Розраховані з урахуванням рівняння Девіс термодинамічні константи екстракції приведені в табл. 1—3.

Висновки

Досліджені екстракційно-аналітичні характеристики комплексів карбоксилатів металів з краун-етерами з метою підбору умов кількісної і разом з тим селективної екстракції цих комплексів для розробки методик вилучення та подальшого визначення відповідних металів в різних об'єктах. Запропоновані та проаналізовані методології визначення кількісних характеристик стійкості комплексів — констант стійкості, а в екстракційних системах — констант екстракції цих сполук, що є необхідним для передбачення можливості розробки таких методик. Встановлені кореляційні залежності між екстракційними властивостями краун-етерів та низкою параметрів, що впливають на процес екстракції.

Література

- Васильева М. Г., Горліченко М. Г., Шевченко С. В., Шепеліна С. І., Ганін Е. В. (2009). Особливості утворення комплексів «хазяїн—гість» краун-етерів з HN-протондонорними молекулами. *Вісник Одеського державного екологічного університету*, 08, 239—244.
- Назаренко А. Ю., Крониковский О. И., Сухан В. В. (1987). Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ-1500. *Журнал неорганической химии*, 32(9), 2233—2237.
- Сухан В. В., Крониковский О. И., Назаренко А. Ю. (1988). Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона. *Журнал аналитической химии*, XLIV, (11), 1953—1958.
- Atanassova M., Dukov I. L. (2005). Crown ethers as synergistic agents in the solvent extraction of trivalent lanthanoids with thenoyltrifluoroacetone. *Separation Science and Technology*, 40, 1103—1113. DOI: 10.1081/SS-200049855.
- Bader Nabil, Bukhzam Ali (2014). Crown Ethers: Their Complexes and Analytical Applications. *Journal of Applicable Chemistry*, 3 (1), 237—244. <https://www.researchgate.net/publication/317398327>. Crown Ethers Their Complexes and Analytical Applications.
- Bond A. H., Dietz M. L., Chiarizia R. (2000). Incorporating size selectivity into synergistic solvent extraction: A review of crown ether—containing systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 3442—3464. DOI: 10.1021/ie000356j.
- Dukov I. L., Atanassova M. (2003). Effect of diluents on the synergistic solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone and quaternary ammonium salt. *Hydrometallurgy*, 68, 89—96. DOI: 10.1016/S0304-386X(02)00171-8.
- Gagabe F. G., Satoh Y., Satoh K., Sawada K. (2006). Crown ethers as synergist in the 2-thenoyltrifluoroacetone extraction of lanthanoids in 1,2-dichloroethane. *Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly*, 137, 1015—1025. DOI: 10.1007/s00706-006-0503-3.

Hiraoka M. (1986). *Crown Compounds. Their Characteristics and Applications*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific Publishing Company.

Lehn M., Atwood J. L., Davies J. E. D., MacNicol D. D., Wogtle F. (1996). *Comprehensive supramolecular chemistry*. Oxford — New York — Tokyo: Pergamon, 1—11.

Pavithran, R., Varma, R. L., Reddy, M. L. P. (2003). Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-pivaloyl-5-pyrazolone and crown ethers. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 21, 797—813. DOI: 10.1081/SEI-120025924.

Rehman H., Ali A., Anwar J., & Yawar W. S. (2006). Synergistic extraction of Ce(III), Eu(III) and Tm(III) with a mixture of picrolonic acid and benzo-15-crown-5 in chloroform. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267, 421—425. DOI: 10.1007/s10967-006-0065-1.

Soo Park Sung, Madhappan Santha Moorthy, Hyun-Jin Song, Chang-Sik Ha. (2014). Functionalized mesoporous silicas with crown ether moieties for selective adsorption of lithium ions in artificial sea water. *J. Nanosci Nanotechnol*, 14(11), 8845—8851. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/25958615/>.

Vogtle F., Weber E. (1985). *Host Guest Complex Chemistry Macrocycles. Synthesis, Structures, Applications*. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag.