

ЛЕКЦИИ 2-4

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

- Основные понятия и определения
- Типы экстракционных систем
- Количественные характеристики экстракционного процесса
- Физическое распределение
- Катионообменная экстракция, в том числе экстракция внутрикомплексных соединений
- Анионообменная экстракция
- Экстракция нейтральными экстрагентами

- *Экстракция – эффективный метод разделения компонентов, их идентификации и концентрирования. По сравнению с другими методами разделения она обладает рядом преимуществ: простота, быстрота, универсальность.*
- *Экстракция – процесс распределения вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Одной фазой обычно бывает вода, в качестве второй выступает органический растворитель.*
- *Реэкстракция – процесс извлечения компонентов из органической фазы в водную.*
- *Промывка – процесс удаления примесей из фазы, содержащей компоненты.*

- *Экстракционный реагент – реагент, образующий с аналитом экстрагируемое соединение.*
- *Разбавитель – инертный органический растворитель или смесь растворителей. Разбавитель используется для улучшения экстракционных и физических свойств экстракционного реагента.*
- *Экстрагент – органический растворитель, содержащий экстракционный реагент.*
- *Экстракт – органическая фаза, содержащая экстрагированные соединения.*
- *Реэкстрагент – водный раствор, используемый для извлечения веществ из экстракта.*
- *Реэкстракт – водная фаза, содержащая извлеченное из экстракта вещество.*

Основные типы органических растворителей:

- *углеводороды – гексан, циклогексан, бензол, толуол;*
- *хлорпроизводные углеводородов – хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол;*
- *спирты – изоамиловый, н-бутиловый, изобутиловый, циклогексано́л;*
- *простые и сложные эфиры – диэтиловый эфир, амилацетат, бутилацетат;*
- *кетоны – метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон.*

Способы организации экстракционного процесса

- *Периодическая экстракция – экстракция компонентов из одной и той же водной фазы новыми порциями экстрагента.*
- *Непрерывная экстракция проводится при непрерывном относительном перемещении двух фаз, одна из которых неподвижна.*
- *Противоточная экстракция – экстракция, осуществляемая при встречном движении фаз.*

Типы экстракционных систем

- ❖ *Физическое распределение, в ходе которого химическое взаимодействие между экстрагируемым незаряженным соединением и экстрагентом практически отсутствует.*
- ❖ *Распределение, сопровождающееся химическими процессами, в ходе которых из отрицательно или положительно заряженных ионов аналитов получают нейтральные соединения:*
 - *экстракция нейтральными экстрагентами,*
 - *экстракция катионсодержащими экстрагентами,*
 - *экстракция анионсодержащими экстрагентами.*

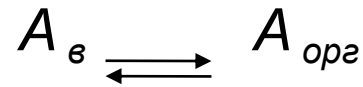
Экстракция нейтральными экстрагентами:

- *экстракция минеральных кислот и ацидокомплексов;*
- *координационная экстракция.*

Экстракция катион- или анионсодержащими экстрагентами:

- *катионообменная экстракция, в том числе экстракция внутрикомплексных соединений;*
- *анионообменная экстракция.*

Для оценки эффективности процесса экстракции используют следующие количественные величины:



• константа распределения K_D

$$K_D = \frac{a_{A_{\text{орг}}}}{a_{A_{\text{в}}}} \cong \frac{[A]_{\text{орг}}}{[A]_{\text{в}}},$$

• коэффициент распределения D

$$D = \frac{c_{A_{\text{орг}}}}{c_{A_{\text{в}}}},$$

• степень (фактор) извлечения R

$$R = \frac{q_{\text{орг}}}{q_{\text{в}}^0} = \frac{c_{A_{\text{орг}}} \cdot V_{\text{орг}}}{c_{A_{\text{орг}}} \cdot V_{\text{орг}} + c_{A_{\text{в}}} \cdot V_{\text{в}}}.$$

- доля вещества, оставшегося в водной фазе $\alpha_{\text{в}}$

$$\alpha_{\text{в}} = \frac{q_{\text{в}}}{q_{\text{в}}^0} = \frac{c_{A_{\text{в}}} V_{\text{в}}}{c_{A_{\text{орг}}} V_{\text{орг}} + c_{A_{\text{в}}} V_{\text{в}}}$$

Степень извлечения вещества в органическую фазу и долю неэкстрагированного вещества можно записать через его коэффициент распределения и отношение объемов фаз r :

$$r = \frac{V_{\text{орг}}}{V_{\text{в}}}; \quad R (\%) = R \cdot 100\% = \frac{D \cdot r}{D \cdot r + 1} 100\%;$$

$$\alpha_{\text{в}} = 1 - R = \frac{1}{D \cdot r + 1}.$$

Критерий количественного извлечения: $R > 99,9\%$ (99%).

Расчет степени извлечения R_n при n -кратной экстракции:

$$R_n (\%) = \left[1 - \frac{1}{(D \cdot r + 1)^n} \right] \cdot 100\%.$$

Критерии количественного разделения компонентов А и В:

$$R_A \geq 99,9\%, R_B \leq 0,1\% \text{ или } R_A \geq 99\%, R_B \leq 1\%.$$

В ходе разделения компонентов А и В происходит обогащение органической фазы веществом А, а водной – веществом В.

Фактор обогащения S показывает, во сколько раз отношение количеств разделяемых веществ в органической фазе превышает это отношение в исходном растворе до разделения:

$$S_{A/B} = \left(\frac{q_A}{q_B} \right)_{орг} / \left(\frac{q_A^0}{q_B^0} \right)_в = \frac{q_{A_{орг}}}{q_{A_в}^0} \cdot \frac{q_{B_в}^0}{q_{B_{орг}}} = \frac{R_A}{R_B}.$$

Физическое распределение

По механизму физического распределения экстрагируются нейтральные координационно-несольватированные соединения:

- *неионизованные органические вещества,*
- *галогены (Br_2 , I_2),*
- *галогениды ($HgCl_2$, $HgBr_2$, HgI_2 , $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$),*
- *оксиды металлов (OsO_4 , RuO_4).*

Экстрагенты: углеводороды, $CHCl_3$, CCl_4 , CS_2 .

$$D = K_D = [Hal_2]_{орг} / [Hal_2]_в = s(Hal_2)_{орг} / s(Hal_2)_в$$

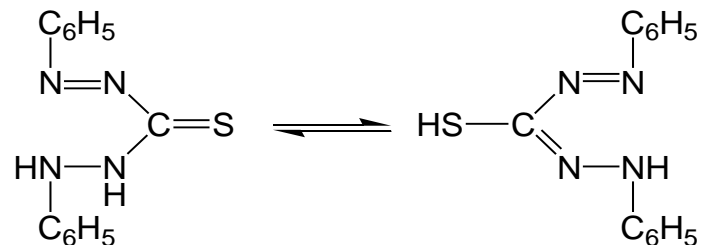
В CS_2 : $K_D(I_2) \sim 400$, $K_D(Br_2) \sim 80$, $K_D(Cl_2) \sim 5$;



Экстракция внутрикомплексных соединений

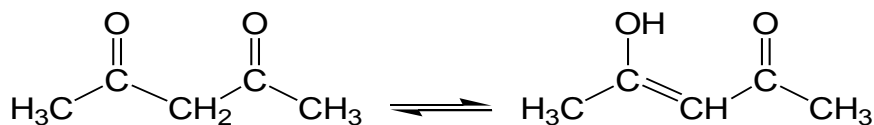
Экстракционные реагенты: слабые кислоты и их соли.

- Дитизон (дифенилкарбазон)



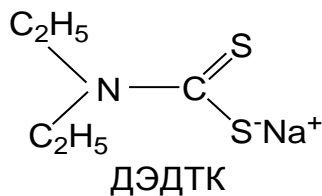
- 1,8-оксихинолин 

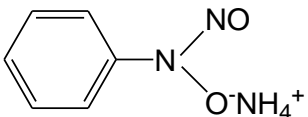
- β -дикетоны – ацетилацетон



- Оксиксимы 

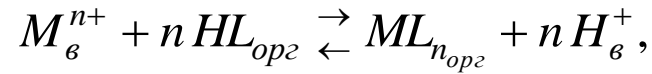
- Диэтилдитиокарбамат



- Купферон 

*Разбавители:
бензол, CHCl_3 , CCl_4*

Уравнение экстракции и расчет коэффициента распределения



$$K_{ex} = \frac{[ML_n]_{\text{орг}} [H^+]_{\text{в}}^n}{[M^{n+}]_{\text{в}} [HL]_{\text{орг}}^n},$$

$$K_{ex} = \frac{K_D(ML_n) \cdot \beta_n \cdot K_a^n}{K_D^n(HL)}.$$

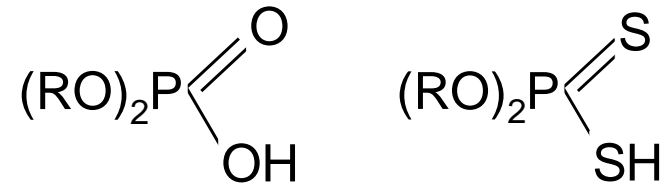
$$D_M = \frac{[ML_n]_{\text{орг}}}{[M^{n+}]_{\text{в}} \Phi_M},$$

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A]^i + \sum_{j=1}^m \beta_j [OH^-]^j.$$

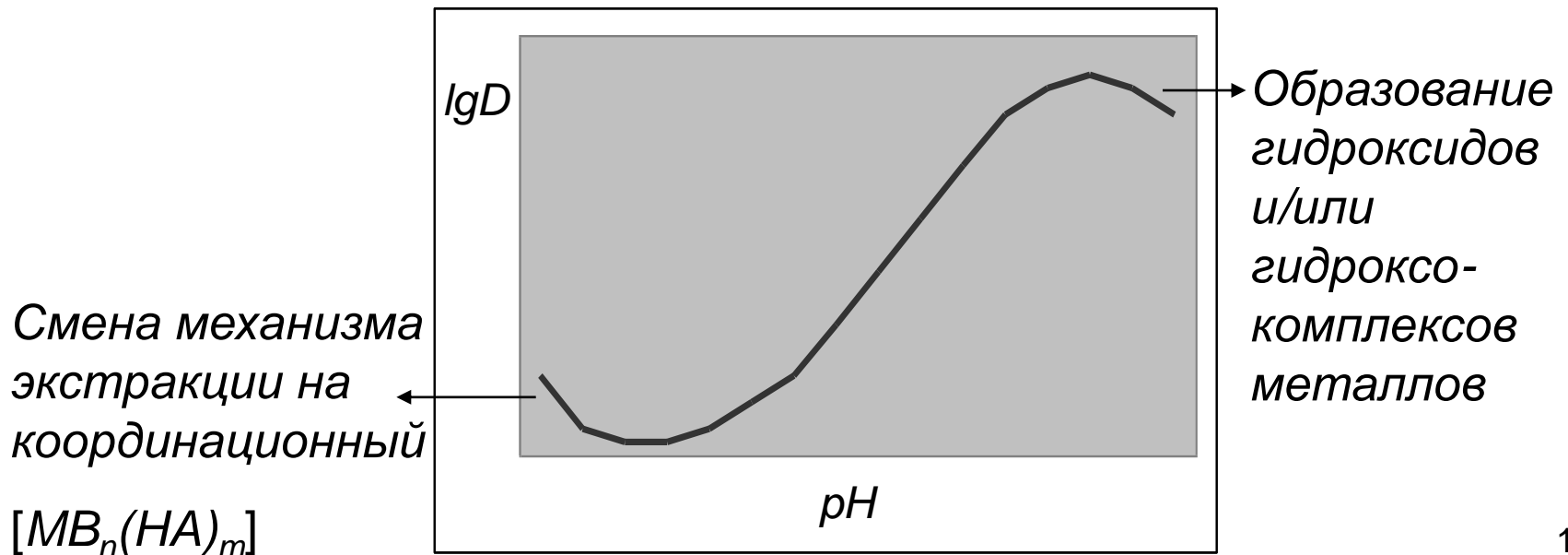
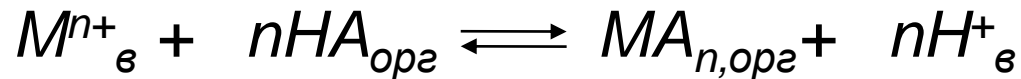
$$D_M = K_{ex} \frac{C_{HL_{\text{орг}}}^n}{[H^+]_{\text{в}}^n \Phi_M}.$$

Катионообменная экстракция

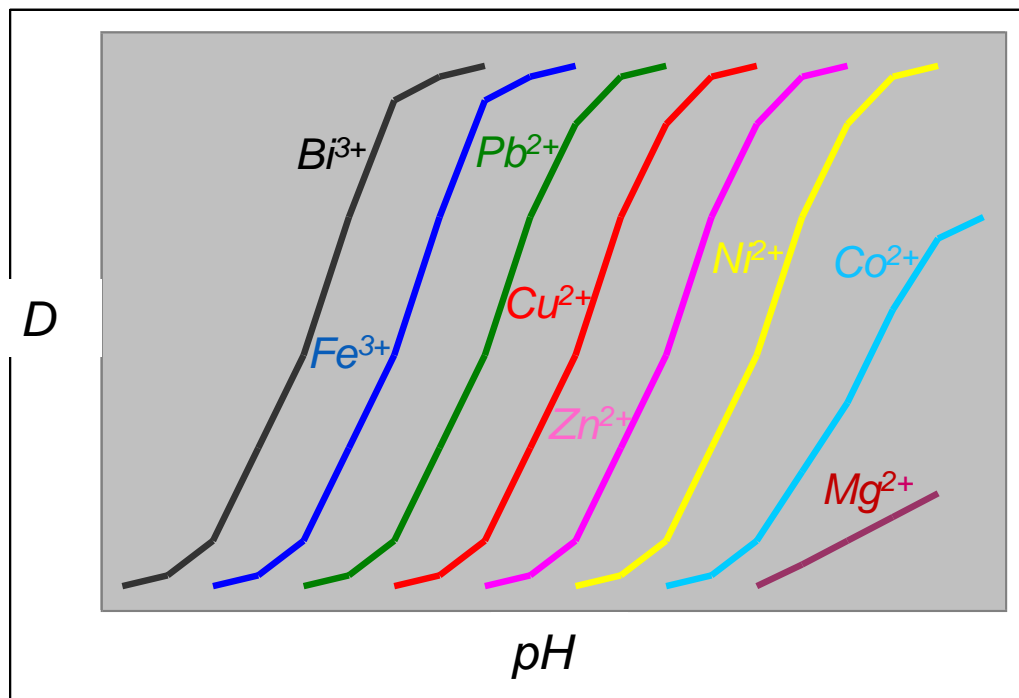
Экстракционные реагенты: $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n > 5$), и их соли,



Разбавители – бензол, толуол, $CHCl_3$, CCl_4



Зависимость коэффициента распределения металла от pH



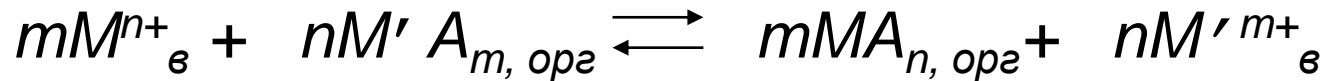
- Чем меньше радиус катиона и больше его заряд, тем прочнее мыло в органической фазе.
- Маленький ион с большим зарядом имеет большую энергию дегидратации.

$Bi^{3+}, Fe^{3+}, Sb^{3+}, La^{3+}$

$Sn^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}$

$Ag^+, Cs^+, Rb^+, K^+, Na^+, Li^+$

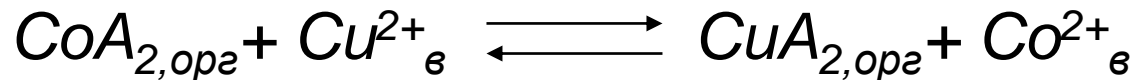
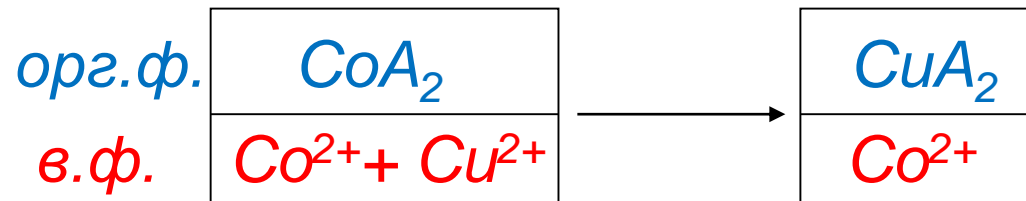
$pH_{1/2}$ —————>



Обменно-экстракционный ряд



Экстракционный способ очистки кобальта(II) от меди(II)



$$S_{Cu/Co} = R_{Cu}/R_{Co} = 3 \cdot 10^2$$

Анионообменная экстракция

Экстракция комплексных анионов:

MA_n^{m-} ($A = Cl, Br, I$),

MO_4^- ($M = Mn, Re$),

MO_4^{2-} ($M = Mo, W, Cr$)

Экстракционные реагенты:

$R_4\text{Э}^+A^-$

$\text{Э} = N, P, As, Sb$;

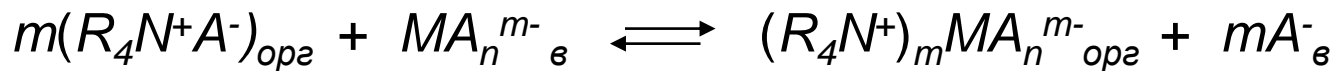
$R = Ph$, алкил ($n \geq 4$);

$A = Cl, Br, I$)

Соли ЧАО – $R_4N^+A^-$ [(C_8H_{17}) $_4N^+Cl^-$ – ТОАХ]

Разбавители – бензол, CCl_4 , $CHCl_3$

Уравнение экстракции и расчет коэффициента распределения



$$K_{ex} = \frac{[(R_4N^+)_m MA_n^{m-}]_{opz} [A^-]_e^m}{[MA_n^{m-}]_e [R_4N^+A^-]^m} = \frac{[(R_4N^+)_m MA_n^{m-}]_{opz} [A^-]_e^m}{\beta_n [M^{n-m}]_e [A^-]_e^n [R_4N^+A^-]^m_{opz}}$$

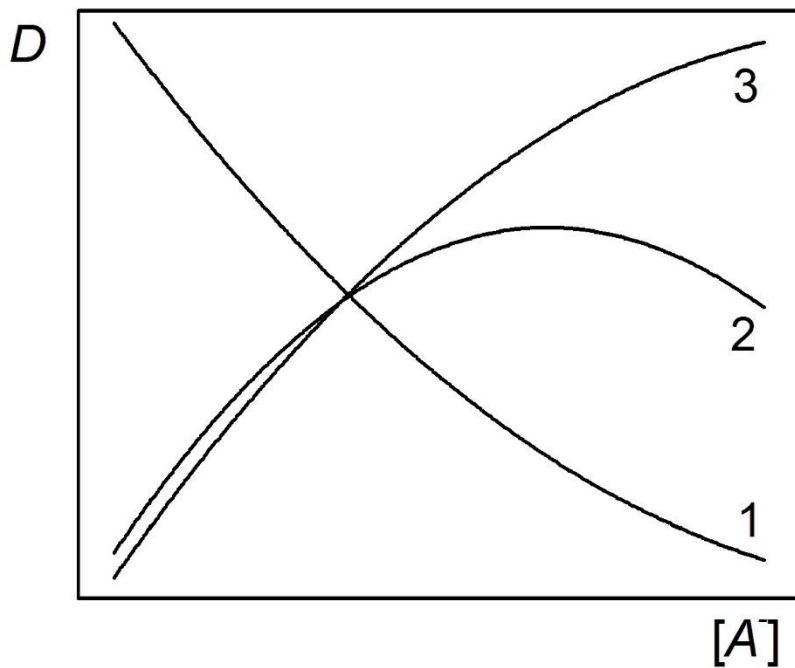
$$D_M = \frac{[(R_4N^+)_m MA_n^{m-}]_{opz}}{[M^{n-m}]_e \Phi_M}$$

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A^-]^i$$

$$D_M = K_{ex} \frac{\beta_n [A^-]_e^{n-m}}{\Phi_M} [R_4N^+A^-]^m_{opz}$$

$$D_M = K_{ex} \alpha_n [R_4N^+A^-]^m_{opz} / [A^-]_e^m$$

Зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации лиганда



1. *Высокоустойчивые комплексы*
2. *Среднеустойчивые комплексы*
3. *Малоустойчивые комплексы*

Зависимость D от природы металла для
средне- и малоустойчивых хлоридных комплексов:



Снижение D коррелирует с уменьшением устойчивости комплексов

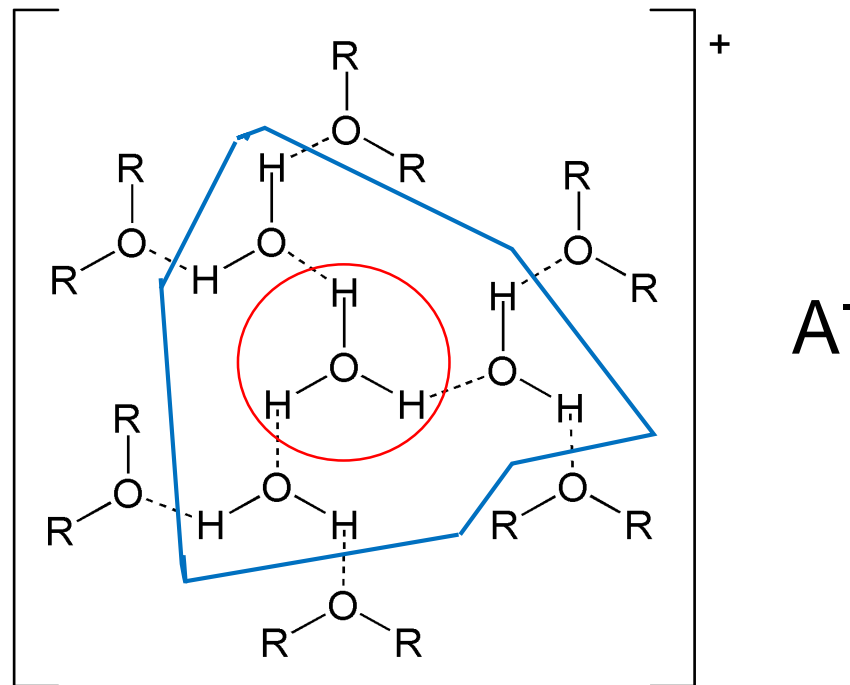
Экстракция нейтральными экстрагентами по гидрато-сольватному механизму

- *HA – сильные минеральные кислоты и кислоты средней силы;*
- *H_mMA_n – комплексные металлосодержащие кислоты.*

Экстрагенты:

- *спирты C_nH_{2n+1}OH (n = 6–12),*
- *кетоны RC(O)R',*
- *простые и сложные эфиры ROR', RC(O)OR',*
- *эфиры фосфорной кислоты (RO)₃PO,*
- *фосфиноксиды R₃PO,*
- *диалкилсульфоксиды R₂SO,*
- *диалкилсульфиды R₂S,*
- *аминооксиды R₃N0,*
- *амины R_xNH_{3-x} (x = 1-3).*

Уравнение экстракции и структура ионного ассоциата



Состав гидрато-сольватов

- Слабоосновные экстрагенты:

простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорной кислоты



- Экстрагенты средней основности:

алкиламинооксиды, алкилсульфоксиды, алкилсульфиды, фосфиноксиды



- Сильноосновные экстрагенты:

органические амины R_xNH_{3-x} ($x = 1-3$, $R = C_7H_{15} - C_{12}H_{25}$) в разбавителях



Эффективность экстракции минеральных кислот
зависит от:

- *силы кислоты (чем сильнее кислота, тем труднее образовать нейтральный ассоциат);*
- *заряда аниона (чем больше заряд аниона, тем выше его энергия гидратации);*
- *радиус аниона (чем больше радиус аниона, тем меньше его энергия гидратации).*



—————→
эффективность экстракции кислот уменьшается

Экстракция комплексных металлосодержащих кислот H_mMA_n

$M^{(n-m)} = Ag^+, Au^{3+}, Fe^{3+}, Tl^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+};$

$A^- = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-;$

$m = 1-3; n = 4,6$

$HFeCl_4, HSbCl_6, H_2CdI_4, H_2PtCl_4, H_3BiI_6$

Солянокислая (реже азотно- или сернокислая) среда



В сокращенном виде:



Чем меньше заряд аниона и больше его размер, тем легче извлечь комплексную металлосодержащую кислоту в органическую фазу.

Уравнение экстракции и расчет коэффициента распределения



$$K_{\text{ex}} = \frac{[(H^+ \cdot qS)_m MA_n^{m-}]_{\text{орг}}}{[MA_n^{m-}]_{\text{в}} [H^+]_{\text{в}}^m [S]_{\text{орг}}^{qm}} = \frac{[(H^+ \cdot qS)_m MA_n^{m-}]_{\text{орг}}}{\beta_n [M^{n-m}]_{\text{в}} [A^-]_{\text{в}}^n [H^+]_{\text{в}}^m [S]_{\text{орг}}^{qm}}$$

$$D_M = \frac{[(H^+ \cdot qS)_m MA_n^{m-}]_{\text{орг}}}{[M^{n-m}]_{\text{в}} \Phi_M}$$

$$\Phi_M = 1 + \sum_{i=1}^k \beta_i [A^-]^i + \sum_{j=1}^m \beta_j [OH^-]^j$$

$$D_M = K_{\text{ex}} [H^+]_{\text{в}}^m \frac{\beta_n [A^-]_{\text{в}}^n}{\Phi_M} [S]_{\text{орг}}^{qm} = K_{\text{ex}} [H^+]_{\text{в}}^m \alpha_n [S]_{\text{орг}}^{qm}$$

Если экстрагент – органический растворитель (спирт, эфир ...)

$$K_{\text{ex}} = \frac{[(H^+ \cdot qS)_m MA_n^{m-}]_{\text{орг}}}{[MA_n^{m-}]_{\text{в}} [H^+]_{\text{в}}^m}$$

$$D_M = K_{\text{ex}} [H^+]_{\text{в}}^m \frac{\beta_n [A^-]_{\text{в}}^n}{\Phi_M} = K_{\text{ex}} [H^+]_{\text{в}}^m \alpha_n$$

Координационная экстракция

Координационно-ненасыщенные галогениды MA_n , в отличие от ковалентных галогенидов, в воде диссоциированы.

MA_n , $A^- = Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$.

Экстрагенты:

эфирь фосфорной кислоты $(RO)_3PO$,

триалкиламинооксиды R_3NO ,

диалкилсульфоксиды R_2SO ,

диалкил-сульфиды R_2S .

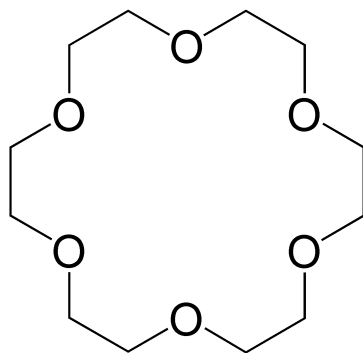


$MA_n \cdot mS$ – негидратированный нейтральный комплекс

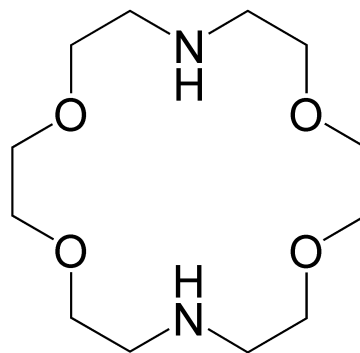
- Эффективность координационной экстракции зависит от природы соли MA_n , основных свойств экстрагента, стехиометрии извлекаемого комплекса с экстрагентом.
- Малополяризуемые металлы класса «а»: Ca^{2+} , Sr^{2+} , La^{3+} , Sc^{3+} , UO_2^{2+} , Ga^{3+} , Eu^{3+} из хлоридных и бромидных сред извлекаются кислородсодержащими нейтральными экстрагентами, например $EuCl_3(TБФ)_3$.
- Легкополяризуемые металлы класса «б»: Tl^{3+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} , Ag^+ из галогеноводородных сред извлекаются серосодержащими нейтральными экстрагентами, например $PdCl_2[(C_8H_{17})_2S]_2$.

Экстракция макроциклическими экстрагентами

Экстрагенты: краун-эфиры (гетероцепные соединения, представляющие собой макроциклы из нескольких чередующихся эфирных фрагментов)



18-Краун-6



4,13-Диаза-18-краун-6

- *Полость краун-эфиров обладает гидрофильными свойствами, так как гетероатомы (O, S, N) ориентированы внутрь цикла.*
- *Внешняя сфера краун-эфиров проявляет гидрофобные свойства.*
- *Размеры полости можно регулировать, меняя число эфирных фрагментов.*

Высокая экстракционная способность краун-эфиров обусловлена образованием в органической фазе комплексов включения по типу «гость-хозяин». «Гость» - катион металла, «хозяин» - макроцикл.

Устойчивость образующихся комплексов зависит от:

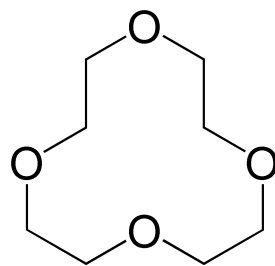
- относительных размеров полости краун-эфира и катиона,*
- типа и заряда катиона,*
- типа донорных атомов и заместителей в макроцикле,*
- природы разбавителя.*

Извлечение катионов щелочных и щелочно-земельных металлов краун-эфирами описывается как процесс экстракции ионных пар:

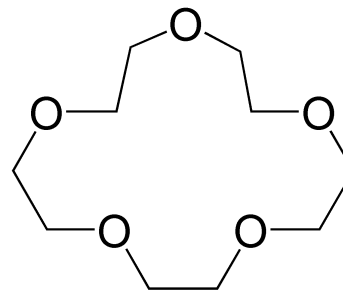


Соответствие размеров полостей краун-эфиров и катионов

<i>Катион</i>	<i>Диаметр катиона, Å</i>	<i>Краун-эфир</i>	<i>Диаметр полости краун-эфира, Å</i>
Li^+	1,36	<i>12-Краун-4</i>	1,2 - 1,5
Na^+	1,90	<i>15-Краун-5</i>	1,7 - 2,2
K^+	2,66	<i>18-Краун-6</i>	2,6 - 3,2
NH_4^+	2,86		
Rb^+	2,94		
Cs^+	3,38	<i>21-Краун-7</i>	3,4 - 4,3



12-Краун-4



15-Краун-5