

Методы разделения и концентрирования

Спецкурс

Лектор – проф. С.Г. Дмитриенко

Лекция 2

***Жидкость - жидкостная экстракция
органических соединений и ионов
металлов***

***1. Жидкостная экстракция
органических соединений***

ПРИ ОПИСАНИИ Э. И ВЫБОРЕ УСЛОВИЙ НАС БУДУТ ИНТЕРЕСОВАТЬ:

- 1. Движущая сила процесса**
- 2. Тип экстрагента, характер его взаимодействия с экстрагируемым компонентом**
- 3. Количественные характеристики Э.**
- 4. Способ осуществления Э.**
- 5. Выбор условий экстракционного К.**

Движущая сила процесса

Гидратация ↔ Сольватация

Типы экстракционных систем

1. Физическое распределение ($\Delta G_{\text{гидр.}} < \Delta G_{\text{сольв.}}$)
2. Реакционная экстракция ($\Delta G_{\text{гидр.}} > \Delta G_{\text{сольв.}}$)
(распределение, сопровождающееся хим. реакциями)

Дериватизация – перевод соединений в производные с большей молекулярной массой, которые, как правило, менее растворимы в воде и, следовательно, полнее экстрагируются органическим растворителем.

Ее применяют для повышения эффективности извлечения органических соединений

Экстракция по механизму физического распределения

Органические соединения экстрагируются в
нейтральной форме



$$K_D^o = \frac{(a_A)_{(O)} \approx [A]_{(O)} \approx \frac{s_{A(O)}}{s_{A(B)}}}{(a_A)_{(B)}})$$

**Главная причина Э. – различие в
растворимости**

Факторы, влияющие на экстракцию

- 1. Природа экстрагента (органического растворителя)**
- 2. Состав водной фазы**
- 3. Природа экстрагирующегося соединения**
- 4. pH водной фазы (для ионизированных органических соединений)**

1. Природа органического растворителя

Экстрагенты – органические растворители самой разной природы, которые экстрагируют молекулы органических соединений по механизму физического распределения

- Эффективность Э. определяется **способом сольватации** экстрагируемого соединения орг. растворителем;
- Способ сольватации определяется донорно-акцепторными свойствами растворителя и его способностью к образованию **связей разных типов** с веществом

Тип связи, образуемый растворителем с экстрагируемым веществом

Растворитель	Тип связи
Предельные углеводороды (У.)	Ван-дер-ваальсовы взаимодействия (I) (диполь-дипольные, индукционные, дисперсионные)
Непредельные У.	I + π -связь (II)
Хлорсодержащие	I +слабая Н-связь (III)
Ароматические (нитробензол)	I +II + π -комплексные соединения (I +II +комплексы с переносом заряда)
Кислородсодержащие	прочная Н-связь

***Экстракционная способность
растворителей убывает в ряду:***

**Сложные эфиры > спирты > простые эфиры >
ароматические > хлорсодержащие >
непредельные У. > предельные У.**

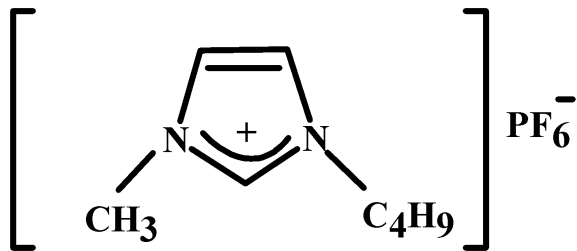
Требования к растворителям

1. Обеспечивать высокие R, %
2. Обладать низкой растворимостью в воде
3. Обладать высокой $T_{\text{кипения}} (>50^{\circ})$
4. Обладать нужной степенью чистоты
5. Безопасность (негорючесть, нетоксичность и др)!!!

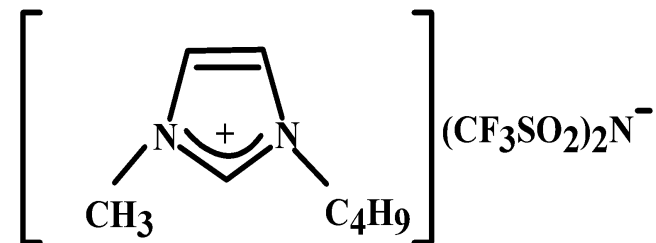
**Ионные жидкости – перспективная
альтернатива классическим
растворителям**

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ (ИЖ)

ИЖ – расплавы некоторых органических солей, жидких при комнатной температуре



ГЕКСАФТОР
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛ
ИМИДАЗОЛИЯ
BMIM PF₆



БИС-ТРИФТОР МЕТИЛ СУЛЬФОНИЛ-
ИМИД
1-БУТИЛ-3-МЕТИЛ ИМИДАЗОЛИЯ
BMIM TF₂N

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ИЖ:

- **Негорючесть**
- **Термическая устойчивость**
- **Низкое давление паров**
- **Несмешиваемость с водой**
- **Нетоксичность, экологичность**
- **(Green chemistry)**

Экстракционные свойства ИЖ

1. По экстракционным свойствам ИЖ похожи на *сложные эфиры и замещенные ароматические углеводороды*
2. ИЖ экстрагируют органические соединения в нейтральной форме
3. Для большинства органических соединений $R, \% > 90\%$.

2. Состав водной фазы

Высаливание - понижение S_v органического соединения в присутствии неорганических солей

Чем объясняется высаливающее действие солей?

- а) уменьшением диэлектрической проницаемости среды;
- б) изменением структуры воды (уменьшением количества несвязанной воды)

Высаливающий эффект возрастает:

- а) при увеличении концентрации соли-высаливателя
- б) с уменьшением радиуса катиона, входящего в состав соли;
- в) с ростом заряда катиона, входящего в состав соли



Состав водной фазы

Всаливание - повышение S_v органического соединения в присутствии некоторых веществ)

Какие вещества обладают всаливающим действием?

Мочевина, уротропин, этиленгликоль, ПАВ, карбоновые кислоты

Чем объясняется всаливающий эффект?

- а) наличием комплексообразования между соединениями;***
- б) солюбилизацией экстрагируемого соединения мицеллами ПАВ***

Состав водной фазы

Влияние pH

1. Э. неионизированных орг. соединений не зависит от pH
2. Экстракция органических кислот максимальна при $pH < pK_a - 2$ и падает до нуля при $pH > pK_a + 2$

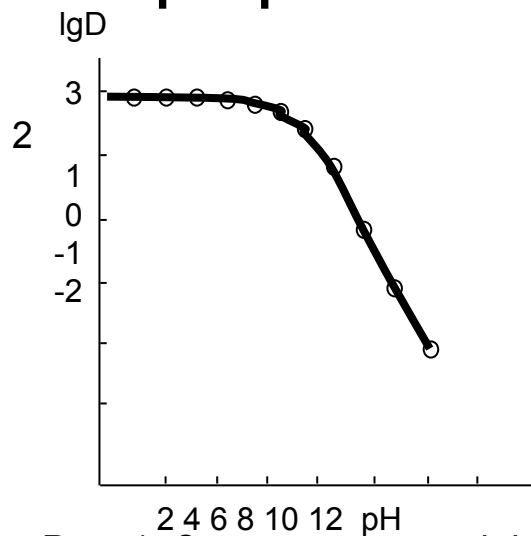


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения органической кислоты HL в системе вода – органический растворитель при $K_{D, HL} = 10^3$ и $pK_{a, HL} = 7,62$

$$D = \frac{K_{D, HL} \cdot [H^+]_{(B)}}{[H^+]_{(B)} + K_a}$$

3. Природа экстрагирующегося соединения

- **Молекулярная масса соединения (число атомов С)**
- **Его полярность или гидрофобность и связанную с ними растворимость в воде и в органическом растворителе**
- **Способность к тем или иным межмолекулярным взаимодействиям**

Изменение экстракционных свойств в ряду ГОМОЛОГОВ

1. K_D возрастают с увеличением числа атомов углерода
в молекуле

Кислота	K_D		
	Бензол	Хлороформ	Диэтиловый эфир
HCOOH	0,002	0,007	0,4
CH_3COOH	0,01	0,02	0,45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	0,04	0,12	1,6
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	0,2	0,5	5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	0,8	1,7	12
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	4	4	92

2. K_D возрастают при введении в молекулу заместителей, например, галоидов

Важно!

1) K_D возрастают в ряду: $F < Cl < Br < I$

Кислота: CH_3COOH $ClCH_2COOH$ $BrCH_2COOH$ $I CH_2COOH$

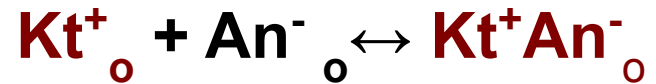
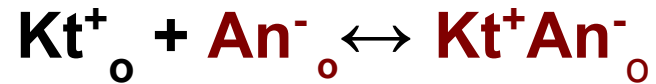
K_D : 0,004 0,03 0,04 0,06

2) K_D возрастают с увеличением числа атомов галоида

Кислота : $ClCH_2COOH$ $Cl_2CHCOOH$ Cl_3CCOOH

K_D : 0,03 0,05 0,05

Экстракция в виде ионных ассоциатов



Экстракционно-фотометрические и экстракционно-люминесцентные методы определения органических соединений

Факторы, оказывающие влияние на экстракцию ионных ассоциатов

- **Гидрофобность компонентов, образующих ионную пару**
(в качестве противоионов используют красители с большой молекулярной массой)
- **Природа органического растворителя**
(используют растворители с низкой диэлектрической проницаемостью, в которых практически отсутствует диссоциация ионных пар, например бензол или хлороформ)
- **Состав водной фазы**

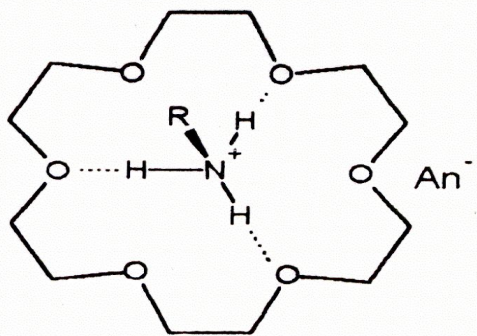
Комплексообразование «гость-хозяин»

Хозяин – макроциклические аналитические реагенты (краун-эфиры, поданды и др. циклические молекулы).

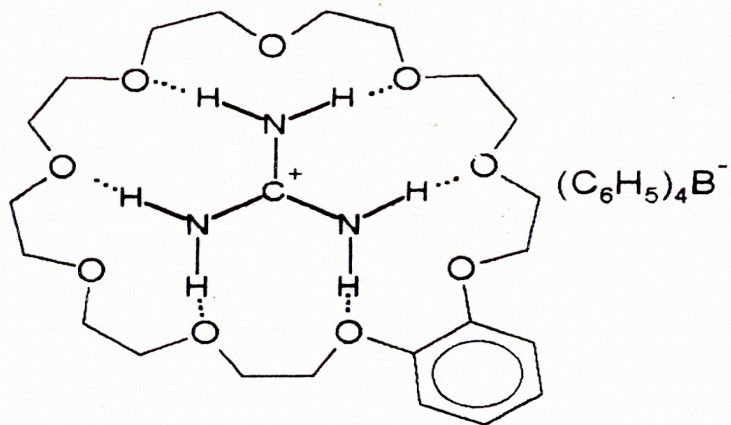
Гости – определяемые органические соединения или ионы (мочевина, тиомочевина, амины, фенолы и др.).

Основная особенность – высокая (иногда) уникальная избирательность

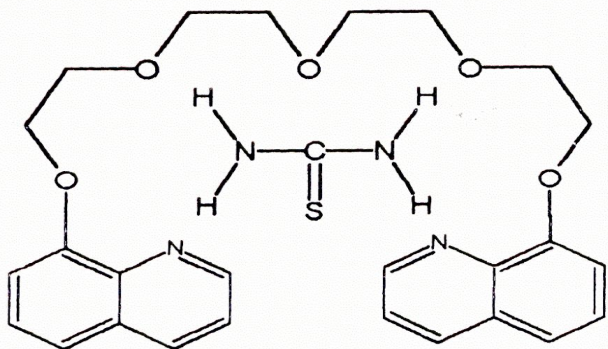
Движущая сила комплексообразования – нековалентные взаимодействия разных типов (ион-ионные, ион-дипольные, диполь-дипольные, гидрофобные, водородные связи).



18-Crown-6 - Хозяин
Алкиламмоний - Гость



Benz-27-Crown-9
и гуанидиний



Поданд и тиомочевина

2. Жидкостная экстракция ионов металлов

Движущая сила процесса

Гидратация ↔ *Сольватация*

$$S_B < S_0$$

Типы экстракционных систем

1. Физическое распределение
2. Реакционная экстракция (распределение, сопровождающееся хим. реакциями)

Реакционная экстракция

(ионы $M(H_2O)_n^{m+}$, $M(L)_n^{m+}$, $M(A)_n^{m-}$)

$\Delta G_{\text{гидр.}} > \Delta G_{\text{сольв.}}$

Экстракцию этих групп соединений проводят после перевода заряженных частиц в незаряженные комплексы или ионные ассоциаты раствором **экстрагента** в орг. разбавителе ($CHCl_3$, C_6H_6 и др.)

Основные процессы, протекающие при проведении реакционной Э.

1. Дегидратация ионов (*затрата энергии*)
2. Ассоциация ионов и комплексообразование (*выделение энергии*)
3. Перенос комплекса из водной фазы в органическую и его сольватация (*частичная компенсация энергии*)

Движущая сила переноса комплекса в о.ф. –
энергия, выделяемая при образовании комплекса и его сольватация должна превышать затраты энергии на дегидратацию ионов.

$$\Delta G_{\text{сольв.}} + \Delta G_{\text{компл.}} > \Delta G_{\text{гидр.}}$$

Комплексообразование и экстракция

Экстракция элементов – это реакция комплексообразования, протекающая в двухфазной гетерогенной системе;

Для экстракционного извлечения ионов металлов используют весьма разнообразные **экстракционные реагенты**, которые образуют с ионами металлов **комплексные соединения разных типов**;

Экстрагент – соединение, ответственное за образование экстрагируемого комплекса

Условия экстракции ионов металлов

1. Нейтрализация заряда

Ионы металла связывают в незаряженный комплекс;

Заряженные частицы экстрагируют в виде ионных ассоциатов

2. Гидрофобность экстрагирующегося соединения

Отсутствие гидрофильных групп в составе экстрагента;

Отсутствие молекул воды во внутренней координационной сфере комплекса

3. Размер молекул экстрагирующегося соединения

С увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается;

крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.

4. Устойчивость комплекса

При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше

5. Заряд и размер ионов, входящих в состав ионного ассоциата

Экстракция ионных ассоциатов ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов.

При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже — двух- и особенно трехзарядные.

Типы и группы экстрагирующихся соединений

Основные типы соединений	Группы соединений
Неионизированные соединения	1. Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью 2. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы 3. Хелаты (внутрикомплексные соединения)
Ионные ассоциаты	4. Координационно-несольватированные ионные ассоциаты 5. Комплексные металлгалогенидные кислоты

Основные типы экстрагентов

Тип экстрагента (вид экстракции)	Наиболее распространенные экстрагенты
Нейтральные (Экстракция нейтральными экстрагентами)	<p><i>Кислородсодержащие соединения:</i></p> <p><i>Эфиры:</i> диэтиловый, 2,2-дихлордиэтиловый (хлорекс);</p> <p><i>Кетоны:</i> метилизобутилкетон (гексон), окись мезитила, циклогексанон.</p> <p><i>Спирты:</i> гексиловый, октиловый, изоамиловый.</p> <p><i>Производные фосфорной кислоты:</i></p> <p><i>эфиры</i> (трибутилфосфат), фосфиноксиды (триоктилфосфиноксид), фосфаты – $(RO)_3PO$; фосфонаты – $(RO)_2RPO$; фосфинаты – $(RO)R_2PO$; фосфиноксиды – R_3PO; фосфины – $(C_6H_5)_3P$.</p> <p><i>Серосодержащие соединения:</i></p> <p>Сульфиды – $RR'S$; сульфоксиды – $RR'SO$;</p> <p>производные тиомочевины – $(RNH)(R'NH)CS$.</p> <p>Краун-эфиры (18-краун-6 и др.), азот-и серосодержащие макроциклы, криптанды.</p>

Органические кислоты, карбоновые, нафтеновые, фосфорорганические

Тип экстрагента

Наиболее распространенные экстрагенты

(вид экстракции)

Высокомолекулярные амины (триоктиламин и др.).

Соли четвертичных аммониевых оснований – $R_4N^+X^-$.

Кислотные
(Экстракция кислотными экстрагентами)

Соли тетрафенилфосфония и тетрафениларсония – $(C_6H_5)_4P^+X^-$ и $(C_6H_5)_4As^+X^-$
Хелатообразующие: β -дикетоны (ацетилацетон); купфероны; дитиокарбаматы (диэтилдитиокарбаминат натрия, пирролидиндитиокарбаминат аммония); 8-гидроксихинолин и его производные; дитизон, диметилглиоксим; и др.

Органические кислоты; карбоновые, нафтеновые, фосфорорганические

Основные
(Экстракция основными экстрагентами)

Высокомолекулярные амины (триоктиламин и др.).

Соли четвертичных аммониевых оснований – $R_4N^+X^-$.

Соли тетрафенилфосфония и тетрафениларсония – $(C_6H_5)_4P^+X^-$ и $(C_6H_5)_4As^+X^-$

Выбор экстрагента в соответствии с принципом о жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО, принцип Пирсона)

Согласно теории Льюиса комплексообразование можно трактовать как один из видов кислотно-основных равновесий;

Кислота – акцептор электронов (ион металла, содержащий вакантную орбиталь);

Основание – донор электронов (лиганд-экстрагент, содержащий заполненную орбиталь)

Классификация ионов металлов (*кислот*) в соответствии с принципом ЖМКО

Класс	Ионы металлов
Жесткие (класс А)	Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} Al^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , Ge^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} Nb^{5+} , Ta^{5+} , UO_2^{2+} , VO^{2+}
Мягкие (класс Б)	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg^+ Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} Pt^{4+} , Te^{4+}
Пограничные	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ru^{2+} , Os^{2+} Rh^{3+} , Ir^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}

Классификация экстрагентов (оснований) в соответствии с принципом ЖМКО

Экстрагенты	Класс соединений
Жесткие	Простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорорганических кислот, N-оксиды, сульфоксиды, кислородсодержащие хелатообразующие экстрагенты
Мягкие	Сульфиды, производные тиомочевины, тиоэфиры и другие нейтральные серосодержащие соединения, нейтральные фосфорорганические соединения, серосодержащие хелатообразующие экстрагенты
Пограничные	Алифатические и ароматические амины, азотсодержащие хелатообразующие экстрагенты

Принцип Пирсона утверждает, что жесткие кислоты предпочитают реагировать с жесткими основаниями и, наоборот – мягкие кислоты – с мягкими основаниями

Априорная оценка экстракционного поведения ионов металлов

Вопросы???

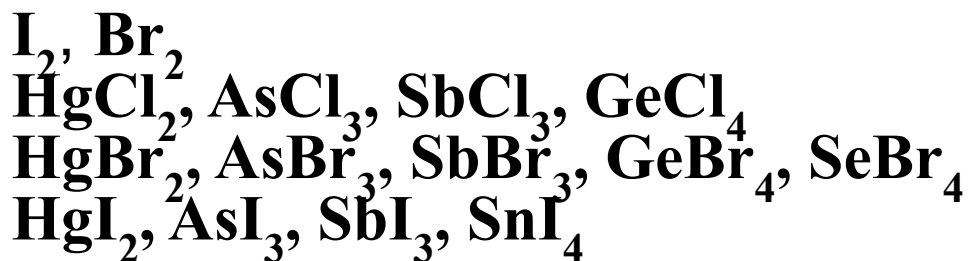
1. В какой последовательности будут изменяться константы устойчивости комплексов и экстрагируемость в группе металлов для данного экстракционного реагента?
2. В какой последовательности будут изменяться константы устойчивости комплексов одного металла и экстрагируемость для группы реагентов ?

:

.

***Особенности экстракции элементов
по типам и группам
экстрагирующихся соединений***

Координационно несольватированные соединения с ковалентной связью



Особенность: эти соединения в заметной степени не гидратируются и не сольватируются

Экстрагенты: органические растворители самой различной природы, в том числе инертные (бензол, тетрахлорид углерода)

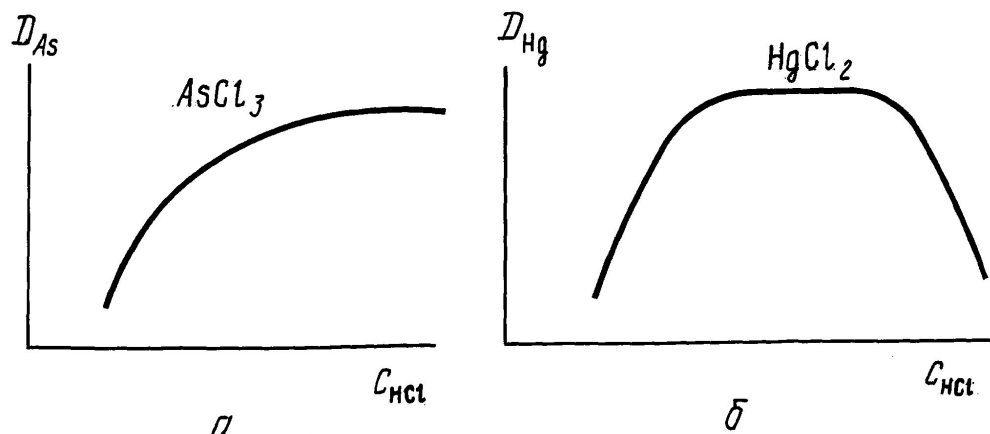
Механизм экстракции: физическое распределение
(*Степень извлечения определяется соотношением их растворимостей в органической и водной фазах*).

Факторы, влияющие на экстракцию

$$K_{ЭХ} = \beta_{MX_n} \times K_{D, MX_n}$$

Экстракция возрастает:

1. С увеличением констант устойчивости (β_{MX_n})
 $HgCl_2 < HgBr_2 < HgI_2$,
2. С увеличением гидрофобности экстрагируемого соединения (K_D);
3. С увеличением его размера (K_D);
3. С ростом сольватирующей способности орг. растворителя (K_D);



Зависимость коэффициента распределения $As(III)$ (а) и $Hg(II)$ (б) от концентрации соляной кислоты при извлечении инертными органическими растворителями

Чем объясняется такой вид зависимостей?

Способностью образовывать катионные или анионные комплексы с хлорид-ионом ($HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ $HgCl_4^{2-}$)

Нейтральные координационно сольватированные соединения



M – ион металла,

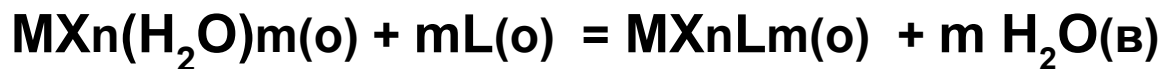
X – неорганический анион (Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-),

L – нейтральный экстрагент

Примеры соединений: хлориды Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Au(III) и др.); нитраты $M(NO_3)_nL_y$ ($M = UO_2^{2+}$, Zr (IV))

Экстрагенты: нейтральные O-, S-содержащие соединения, растворенные в органических растворителях

Механизм экстракции: сольватный (координационный)



$$K_{ЭХ} = (\beta_{MX_nL_m} \times K_{d, MX_nL_m}) / K_{D,L}$$

Выбор экстрагента, исходя из принципа ЖМКО

1. Для жестких РЗЭ, актинидов, циркония, железа используют жесткие кислородсодержащие экстрагенты:

трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид и др.

2. Для мягких платиновых металлов, ртути, кадмия, висмута и серебра используют серосодержащие экстрагенты:

производные тиомочевины, различные органические сульфиды, трифенилфосфин.

Хелаты

(внутрикомплексные соединения)

ML_m

Хелат – комплексное соединение, образованное при взаимодействии ионов металлов с органическими **полидентатными** реагентами, содержащими, по крайней мере, два донорных атома (O, S, N), способных одновременно координироваться с металлом.

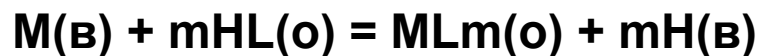
Внутрикомплексное соединение (ВКС) – хелат, при образовании которого выделяется ион водорода

Примеры соединений: 8-гидроксихинолинаты, дитизонаты, диэтилдитиокарбаминаты, β-дикетонаты и др.

Экстрагенты: хелатообразующие реагенты, растворенные в органических растворителях

Механизм экстракции: сольватный (координационный) + катионообменный

От чего зависит коэффициент распределения хелата (D)?



$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL](o) + m pH$$

1. pH

2. Концентрации реагента HL,

3. Константы экстракции

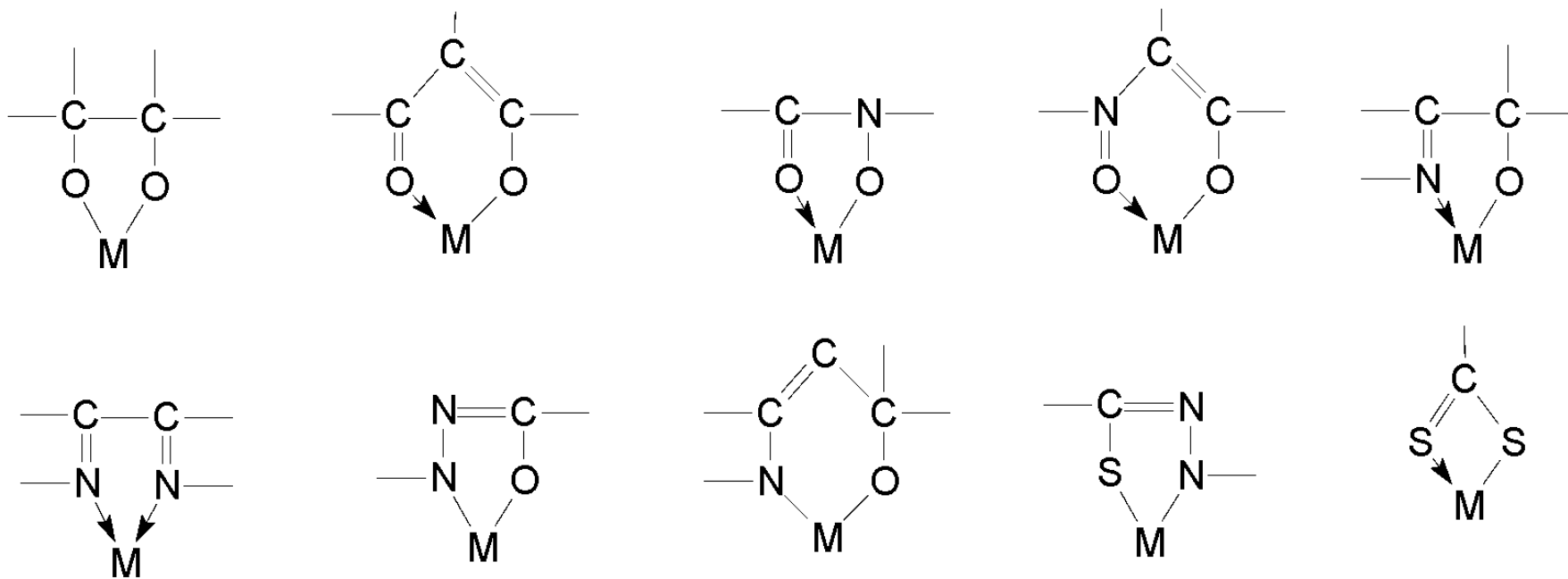
С учетом всех равновесий, протекающих в системе, можно показать (*домашнее задание*), что:

$$K_{ЭХ} = (\beta_{MLn} \times K_{D,MLn} \times K_{a,HL}^n) / K_{D,HL}^n$$

Для увеличения значения K_{ex} необходимо, чтобы:

1. Реагент должен быть как можно более сильной кислотой (**K_a , HL**)
2. Экстрагирующийся хелат имел по возможности высокую устойчивость (**βm**)
3. Константа распределения реагента (**K_D , HL**) должна быть как можно меньше
4. Константа распределения экстрагирующегося комплекса (**K_D , MLm**) должна быть как можно больше.

Примеры функционально-аналитических группировок и образуемых хелатных циклов с ионами металлов



Виды хелатов

1. Координационно-насыщенные хелаты

Причины образования: координационное число равно удвоенному заряду иона металла.

Пример: ацетилацетонат алюминия. К.ч.=6;
ацетилацетон – бидентатный реагент;
в составе комплекса AlA_3 свободных мест нет

Экстрагенты: хелатообразующие реагенты, растворенные в растворителях любой природы, в том числе и инертных.

При выборе растворителя учитывают растворимость в нем хелатообразующего экстрагента: чем лучше растворитель растворяет экстрагент, тем, как правило, он будет лучше растворять и экстрагируемое соединение.

Виды хелатов

2. Координационно-ненасыщенные хелаты

Причины образования: координационное число больше удвоенного заряда иона металла.

Пример: 8-гидроксихинолат кальция.

К.ч.=6; два аниона 8-НОх занимают четыре места, два других координационных места занимают молекулы воды, которые придают комплексу $\text{CaOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ значительную гидрофильность

Экстрагенты: хелатообразующие реагенты, растворенные в растворителях с добавками нейтральных экстрагентов, способных вытеснить воду.

$\text{CaOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ экстрагируется при введении в систему трибутилфосфата в виде комплекса $\text{CaOx}_2(\text{ТБФ})_2$

Виды хелатов

3. Катионные хелаты

Причины образования:

1. К.ч. меньше удвоенного заряда иона металла;

Пример: Au(III), К.ч.=4; AuL_3 не образуется; образуется AuL_2^+ , где HL- бидентатный дитизон, ДЭДТК

2. Steric препятствия

Пример: 2-метил-8-НОх не образует нейтральных комплексов с редкоземельными элементами: этому мешают метильные группы

3. Использование полидентатных (1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), но моноосновных реагентов, которые чаще всего образуют комплексы состава 1:1,

Экстрагенты: хелатообразующие реагенты, растворенные в растворителях с добавками крупных гидрофобных анионов, например анионов кислотных красителей, тетрафенилбората, нафталинсульфоната

Виды хелатов

4. Анионные хелаты

Причины образования:

1. Использование экстрагентов, содержащих, помимо хелатообразующей группировки, легко диссоциирующуюся сульфогруппу
2. Избыток анионов экстрагента и высокое координационное число иона металла

Экстрагенты: хелатообразующие реагенты, растворенные в растворителях с добавками крупных гидрофобных катионов, например катионов основных красителей, тетрафениларсония и др.

Координационно-несольватированные ионные ассоциаты



$[Kt^+]$, $[A^-]$ - крупные и гидрофобные катионы и анионы, которые не сольватированы координационно

Примеры соединений:

1. Me в форме Kt^+

Анионы ?



Анионные сульфопфталеиновые красители

2. Me в форме анионного металлгалогенидного комплекса

Катионы?

Ph_4As^+ , Ph_4P^+ , R_4N^+ , трифенилметановые и ксантеновые катионные красители,

Экстрагенты: органические растворители самой различной природы, в том числе инертные

Механизм экстракции: физическое распределение

Факторы, влияющие на экстракцию ИА

Экстракция возрастает:

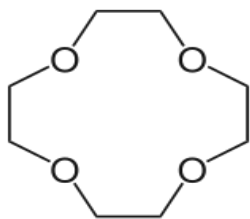
- 1. С увеличением ϵ растворителей**
- 2. С увеличением размера ионов, входящих в ИА**
- 3. С увеличением гидрофобности ионов, входящих в ИА**

Экстракция ионов металлов краун-эфирами и макроциклическими соединениями

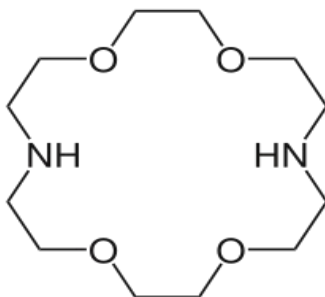
Краун-эфиры – это макроциклические полиэфиры, содержащие от 4 до 20 атомов кислорода отделенных друг от друга двумя, или большим числом атомов углерода.

Номенклатура: В тривиальных названиях краун-эфиров общее число атомов в цикле и число гетероатомов обозначают цифрами, которые ставят перед и после слова «краун». Согласно [ИЮПАК](#) краун-эфиры представляются как производные циклических углеводов

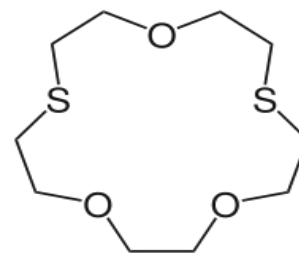
Примеры



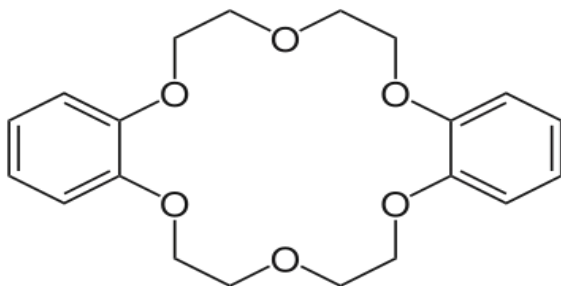
I



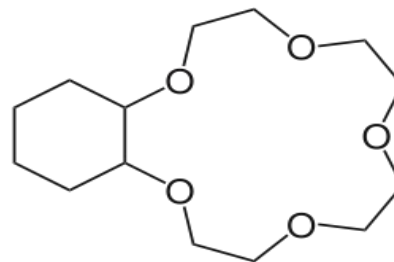
II



III



IV



V

I — 12-краун-4; (1,4,7,10-тетраоксоциклододекан)

II — 1,10-диаза-18-краун-6; (1,4,10,13-тетраокса-7,16-диазациклооктадекан)

III — 1,7-дитиа-15-краун-5

IV — дибензо-18-краун-6

V — циклогексано-15-краун-5

Особенность комплексообразования: краун-эфиры образуют комплексы с солями щелочных и щелочноземельных металлов. При комплексообразовании катион включается во внутреннюю полость краун-эфира и удерживается там за счет ион-дипольного взаимодействия с гетероатомами кислорода

Специфические свойства краун-эфиров:

1. Высокая избирательность реакций комплексообразования: *наиболее устойчивые комплексы образуются с теми катионами, размер которых больше всего соответствует размеру полости краун-эфира* – например, 18-краун-6 особенно селективен к ионам калия и стронция.

2. Комплексы, в отличие от образующих их неорганических солей, часто растворимы в органических растворителях (например, как окислитель используется раствор перманганата калия в бензоле в присутствии краун-эфиров - "пурпурный бензол").

Особенности экстракции:

1. Экстрагируемый краун-эфирами металл входит в состав катионной части ионного ассоциата,

2. В качестве противоионов используют крупные и гидрофобные анионы-партнеры.

Комплексные металгалогенидные кислоты



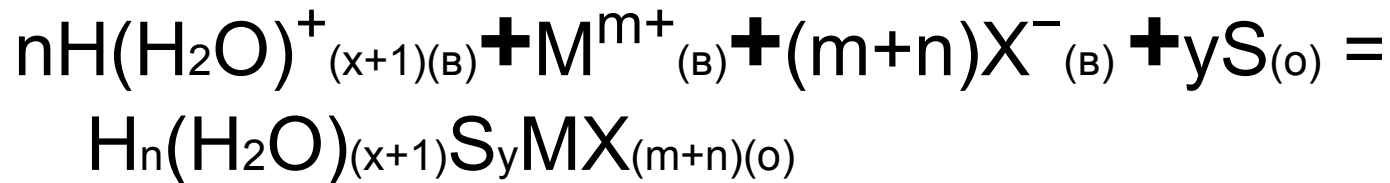
M – ион металла,

X – неорганический анион (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^-)

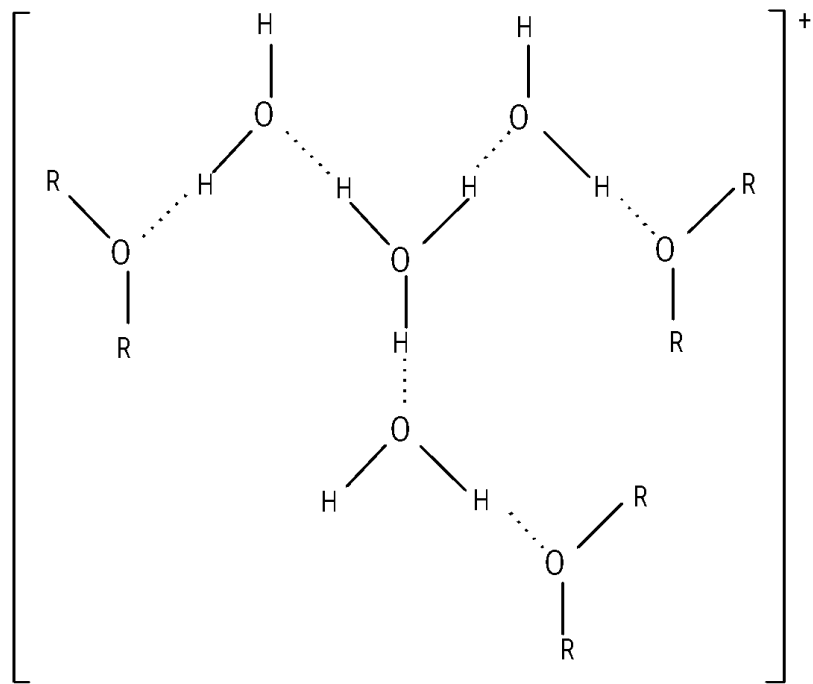
Примеры соединений: (HTaF_4 , HFeCl_4 , HAuBr_4 , H_2CdI_4 , HAuCN_4 и др.);

Экстрагенты: *кислородсодержащие растворители*

Механизм экстракции: *гидратно-сольватный (Ю.А. Золотов, 1961)*



РОЛЬ ВОДЫ?



Факторы, влияющие на экстракцию

$$D = K_{ex} \times [H^+]_{n(B)} \times [X^-]_{(n+m)(B)} \times [S]_{y(O)}$$

Катион

1. Влияние концентрации H^+

- 1.1. За счет вхождения в состав экстрагируемого соединения
- 1.2. За счет подавления гидролиза
- 1.3. За счет уменьшения активности воды

2. Гидратация и сольватация

Экстракция улучшается при использовании растворителей с большей сольватирующей способностью (трибутилфосфат > метилизобутилкетон > дипропилкетон > диэтиловый эфир)

Факторы, влияющие на экстракцию

Анион

1 Концентрация X^-

2. Размер иона.

С ростом размера в ряду: $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < SCN$ уменьшается электростатическая гидратация, сильнее нарушается структура воды

3. Заряд. Лучше всего экстрагируются однозарядные ионы

4. Для мягких ионов экстракция растет с увеличением

констант устойчивости, для жестких может и уменьшаться
(H_3FeF_6 и $HFeCl_4$)

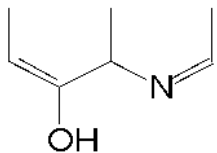
Почему?

Литература

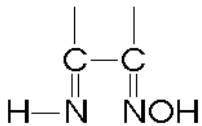
- 1. Концентрирование следов органических соединений /Под ред. Н.М. Кузьмина. М.: Наука, 1990. 280 с. .**
- 2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. М.: Химия, 1996. 319 с.**
- 3. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 323 с.**
- 4. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. М.: Lab-Press, 2005. 695 с.**

Спасибо за внимание

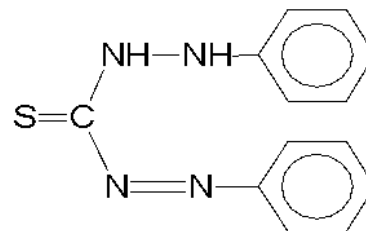
Основные представители органических реагентов



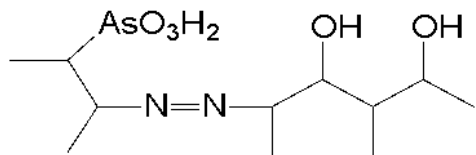
1-метил-2-пентен-3-ол



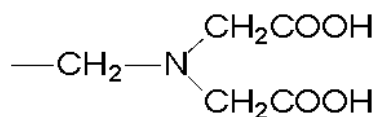
гидразин



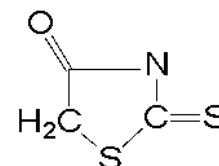
фенилгидразин



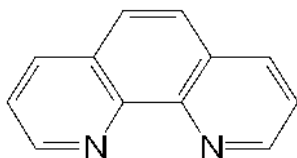
2-арсенилбензол



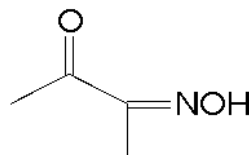
диэтиламин



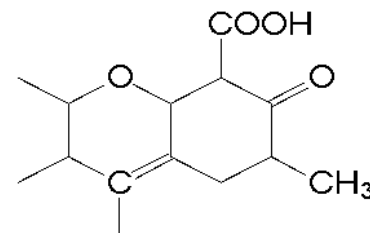
тиоцианат



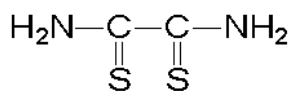
пирролин



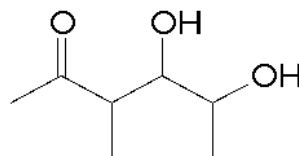
ацетон



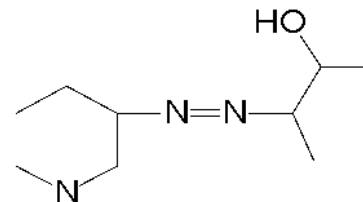
пирролидин



дисульфид



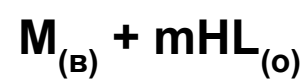
1,2-этанediол



пиперидин

**Количественное описание экстракции
хелатов**

Определение состава комплекса



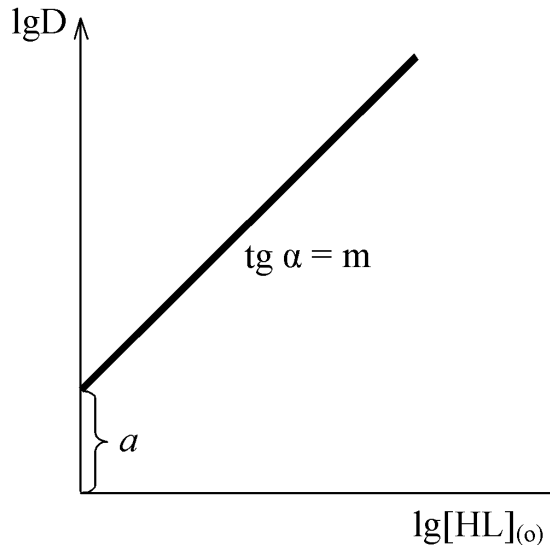
$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(o)} [H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)} [HL]_{(o)}^m} = D \times \frac{[H^+]_{(B)}^m}{[HL]_{(o)}^m}$$

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(B)}^m}$$

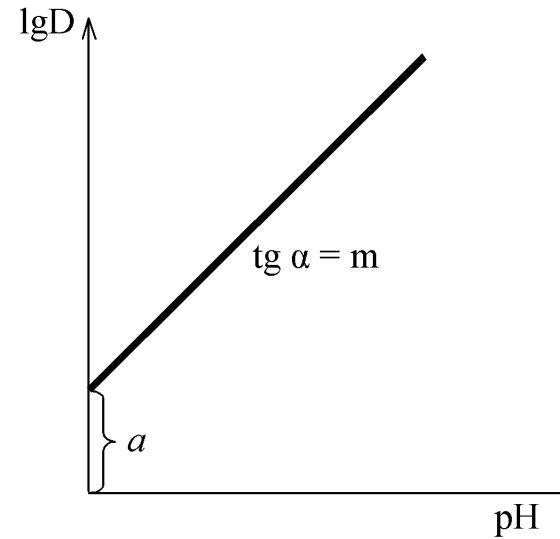
$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(o)} + m \text{pH}$$

$$[HL]_{(o)} \text{ const}$$

pH = const



$$\alpha = \lg K_{ex} + m \text{pH}$$



$$\alpha = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(o)}$$

Влияние pH на экстракцию тория, полония, висмута, урана (VI), свинца, ванадия (V), актиния и таллия (I) 0,20—0,25 М раствором теноилтрифторацетона в бензоле

