

экстракция

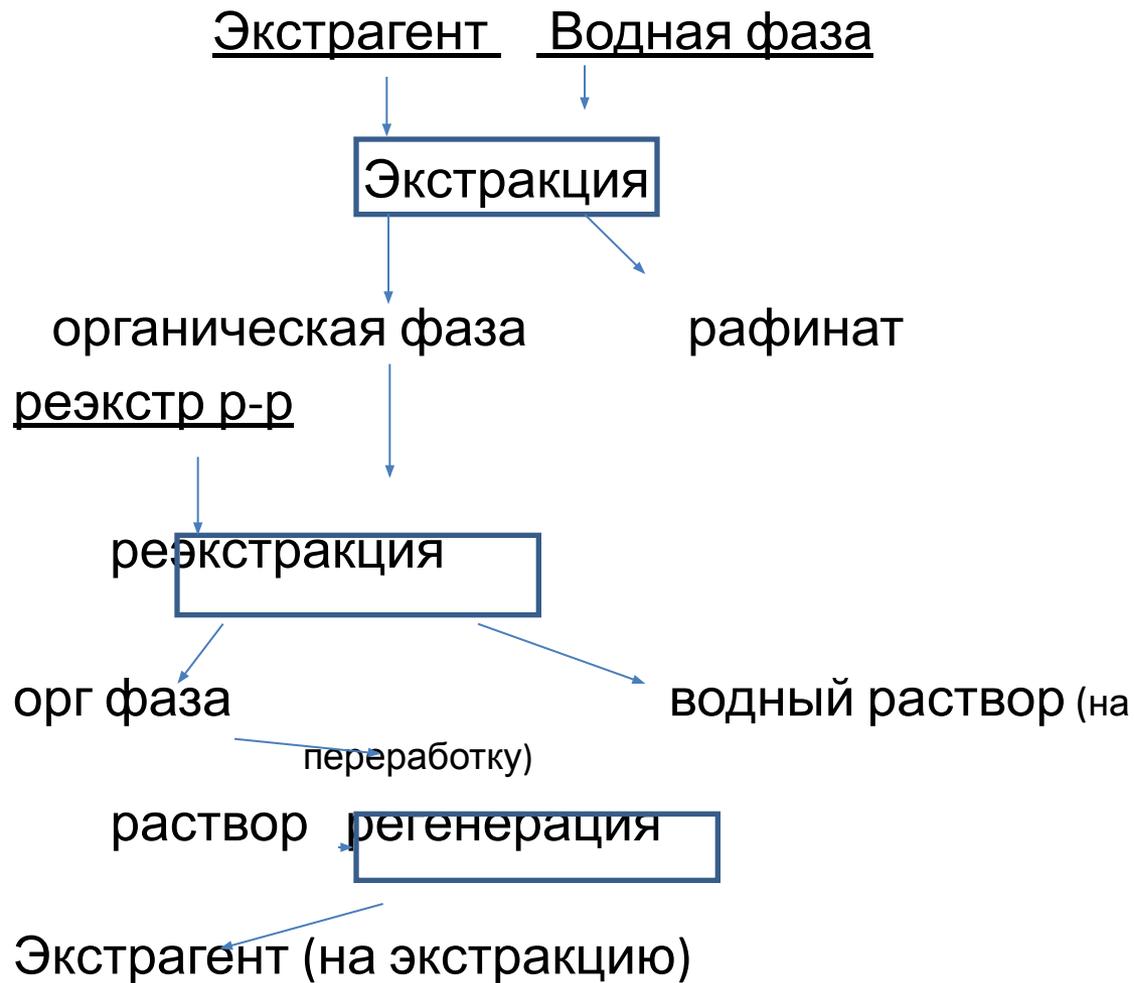
Экстракция – процесс селективного извлечения ценного компонента из водной фазы в органическую за счет образования с органическим реагентом комплексных соединений или сольватов.

Обязательным условием протекания экстракции – несмешивание водной и органической фаз.

Задачи, решаемые экстракцией.

- Избирательное извлечение целевого компонента, даже при малых его концентрациях, при этом, регулируя соотношение объемов органической и водной фаз можно многократно его сконцентрировать.
- Глубокая очистка целевого компонента от примесей.
- Разделение близких по свойствам металлов (цирконий и гафний; тантал и ниобий; редкоземельные элементы и т.д.).
- В аналитической химии экстракция может использоваться как метод экспресс анализа и как метод концентрирования при анализе высокочистых материалов на примеси.

Типичная экстракционная схема



Основные понятия

1. **Экстрагент** - органическое соединение способное образовывать с ценным компонентом комплексное соединение или сольват.
2. **Разбавитель** – органическое соединение в котором растворяют экстрагент. Основное свойство должна быть химическая инертность по отношению к ценному компоненту
3. Процесс обратный экстракции – **реэкстракция.**

Количественные характеристики

1. Коэффициент распределения (D) - отношение аналитической концентрации распределяющегося вещества в органической фазе (y) к его аналитической концентрации в водной фазе (x):

$$D = y/x.$$

2. Коэффициентом разделения - отношение коэффициентов распределения двух веществ:

$$\beta_{1/2} = D_1/D_2 \quad (D_1 > D_2; \beta_{1/2} > 1)$$

3. Степень извлечения (E , %):

$$E = G_o / G_{\text{исх}} = yV_o / (yV_o + xV_B) = D / (D + V_B/V_o)$$

если $V_o = V_B$; то $E = D \cdot 100 / (D + 1)$

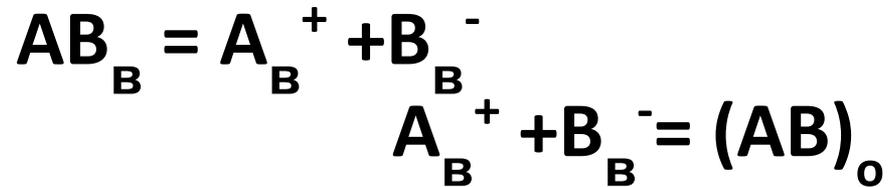
Основные принципы извлечения из водной фазы в органическую

Заряженным ионам энергетически невыгоден переход из сильно полярной высокоупорядоченной фазы (водного раствора) в органическую фазу. Для такого перехода необходима предварительная нейтрализация заряда за счет образования незаряженных соединений (комплексов или ионных ассоциатов). Кроме этого необходимо полное или частичное освобождение от гидратной оболочки – дегидратация.

Это становится возможным :

- при введении в систему высаливателей или комплексообразователей;
- при присоединении к экстрагируемому катиону органического аниона;
- при присоединении к экстрагируемому аниону органического катиона;
- при замене воды в аквакомплексе на незаряженный органический лиганд.

ВЫСАЛИВАНИЕ



$$k = a_{AB} / a_A \cdot a_B$$

$$k = C_{AB} \cdot \gamma_{AB} / C_A \cdot \gamma_A \cdot C_B \cdot \gamma_B = y/x \cdot x \cdot \gamma_0 / \gamma^2$$

$$D = y/x = k \cdot x \cdot \gamma^2 / \gamma_0$$

$$x \rightarrow 0 \quad D \rightarrow 0$$



$$k = y/x \cdot (x+m) \cdot \gamma^2 / \gamma_0$$

$$D = y/x = k \cdot (x+m) \cdot \gamma^2 / \gamma_0$$

ВЫСАЛИВАТЕЛЬ

- Действия одноименного иона
- Изменения коэффициентов активностей. Из уравнения видно, что введение высаливателя должно увеличить коэффициент активности в водной фазе.
- Третье действие высаливателя на экстракционную систему заключается в том, что введение в систему высаливателя способствует образованию недиссоциированных молекул, т.е. способствует процессу дегидратации.

Типы экстрагентов и механизмы экстракции

Нейтральные экстрагенты.

Спирты $C_n H_{2n+1} OH$, где $n = 7-9$

Простые эфиры $C_2 H_5 - O - C_2 H_5$

Сложные эфиры $RC \begin{array}{l} O \\ // \end{array}$

Кетоны $R - C - R_1$
 $O \quad ||$
 OR_1

Сульфоксид $R_2 SO$

Трибутилфосфат

$R - O$
 $R - O - P = O$, где $R - C_4 H_9$
 $R - O$

Координационный механизм:



а) сольватный



б) гидратносольватный



в) оксониевый



Сольватный механизм



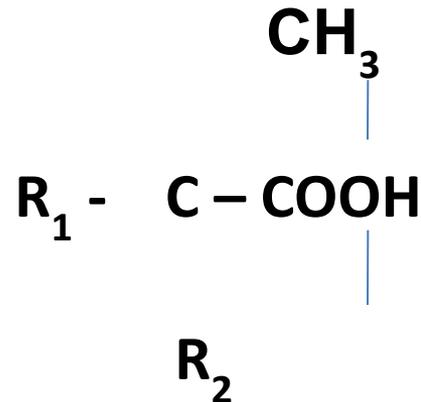
$$k = \frac{C_{[\text{M} \cdot q\text{RO}] \text{A}}}{C_{\text{RO}}^q \cdot C_{\text{M}} \cdot C_{\text{A}}}$$

$$D = k \cdot C_{\text{RO}}^q \cdot C_{\text{A}}$$

Катионообменные экстрагенты

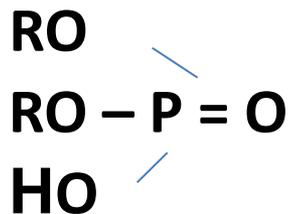
монокарбоновые кислоты $C_n H_{2n+1} COOH$

версатовые кислоты

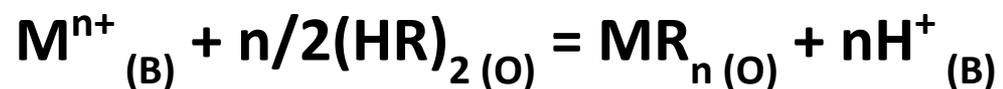


алкилфосфорные кислоты

Д2ЭГФК



Катионообменный механизм



$$\lg D = \lg k + n/2 \lg C_{HR} - n \lg C_H = \lg k + n/2 \lg C_{HR} + npH$$

Анионообменные экстрагенты

Первичные амины RH_2N

Вторичные амины R_2HN

Третичные амины R_3N

Четвертичные аммониевые основания R_4NOH

