

Лекція 15. Розділення елементів методом екстракції.

План

1. Умови виконання екстракції.
2. Механізм фізичного розподілу.
3. Сольватний механізм.
4. Гідратно-сольватний механізм.
5. Екстракція іонів-асоціатів.
6. Екстракція хелатів.

1. Умови виконання екстракції.

Для вдалої екстракції необхідне виконання ряду умов:

1. Екстракційна сполука повинна краще розчинятися в органічній фазі, ніж у водній.
2. Екстрагуюча сполука повинна бути незаряджена.
3. Об'єм екстрагованих молекул повинен бути великий
4. В екстрагованій сполуці повинні по можливості бути відсутні гідрофільні групи (ОН⁻, -COOH).

Екстракційні системи можна класифікувати за механізмом процесу.

2. Механізм фізичного розподілу.

За цим механізмом екстрагують неорганічні речовини з ковалентним зв'язком, котрі ні з одним з розчинників не утворюють хімічних сполук.

Розподілення такої

речовини між двома фазами є суто фізичним явищем – переносом під дією сил Ван – дер –Ваальса. Прикладом може слугувати екстракція Br₂, I₂, HgCl₂, HgI₂, AsCl₃, AsBr₃, GeCl₄ та інше хлороформом, чотирьоххлористим вуглецем та іншими екстрагентами.

3. Сольватний механізм.

За сольватним механізмом екстрагуються речовини, котрі утворюють з органічними розчинниками сполуки, що мають назву сольватів. У якості

прикладів можна навести екстракцію ряду йонів (NO_3^- , Br^- , SCN^- , ClO_4^- та інше) трибутилфосфат ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$) $_3\text{PO}$.

4. Гідратно-сольватний механізм.

За цим типом екстрагують комплексні металоокислоти, склад котрих виражається загальною формулою $\text{H}_x[\text{ML}_y]$, та мінеральні кислоти. Екстрагентами слугують розчинники, здатні протонувати. До них відносяться спирти, кетони, прості та складні ефіри. Екстрагована сполука складається з катіон-ної частини – гідратованого та сольватованого протона та аніонної частини – аніона кислоти. За гідратно-сольватним механізмом екстрагуються такі йони, як залізо (III), сурьма (III) та (V), золото (III) та інше з розчинів соляної кислоти високої концентрації.

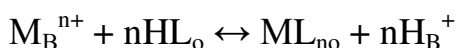
5. Екстракція іонів-асоціатив.

За цим типом екстрагують сполуки амінів з аніонами (MnO_4^- , ReO_4^-), $[\text{SbCl}_6]^-$, $[\text{Zn}(\text{SCN})_4]^{2-}$ та інше, котрі розчиняються в багатьох органічних розчинниках.

6. Екстракція хелатів.

Більшість хелатів малорозчинні у воді, але добре розчинні у органічних розчинниках.

Реакцію екстракції можна навести так:



Константа екстракції виражається наступним чином:

$$K_{\text{ЕКС}} = \frac{[\text{ML}_n]_O [\text{H}^+]_B^n}{[\text{M}^{n+}]_B [\text{HL}]_O^n}$$

Якщо знехтувати утворенням у водній фазі комплексних форм і вважати, що концентрація метала у водній фазі рівна $[\text{M}^{n+}]$, то:

$$[\text{ML}_n]_O$$

$$D = \frac{[M^{n+}]_O}{[M^{n+}]_B}$$

Відповідно,

$$K_{\text{ЕКС}} = D \frac{[H^+]_B^n}{[HL]_O^n},$$

або

$$D = K_{\text{ЕКС}} \frac{[HL]_O^n}{[H^+]_B^n}.$$

Звідси випливає, що коефіцієнт розподілення та, відповідно, ступінь екстракції залежить від кількості реагента в прошарку органічного розчинника та від рН водного розчину. Вплив рН на екстракцію хелатів широко використовується при розділенні йонів металів.

Найчастіше використовують такі реагенти, як дитизол, 5-оксихінолін, диетилцитіокарбомінат натрія, ацетилацетон, та інше. Більшість реагентів є груповими. Вибірковість виявлення можна підвищити, регулюючи рН середовища, концентрацію реагента та природу органічного розчинника, а також використовуючи маскування. В якості маскуючих речовин використовують ЕДТА, тартрати, цитрати, фториди та інше.