

ТЕМА 6

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

В водных растворах, содержащих катион металла **Me** и анион лиганда **L** (заряды ионов опущены, чтобы не загромождать выражения), возможно образование ряда металлокомплексов: от MeL до MeL_p , где **p** - максимальное координационное число металла. Среди этих комплексов есть катионные комплексы, анионные комплексы и только один нейтральный комплекс **MeLn**, экстракцию которого мы и будем рассматривать в этом разделе.

Все существующие в водном растворе металлокомплексы находятся в равновесии друг с другом. Мольную долю любого комплекса можно рассчитать по формуле:

$$\alpha_{MeLn} = \frac{\beta_n [MeL_n^n]}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n + \dots + \beta_p [L]^p)} \quad (1)$$

где β_p - полная константа устойчивости комплекса MeL_p

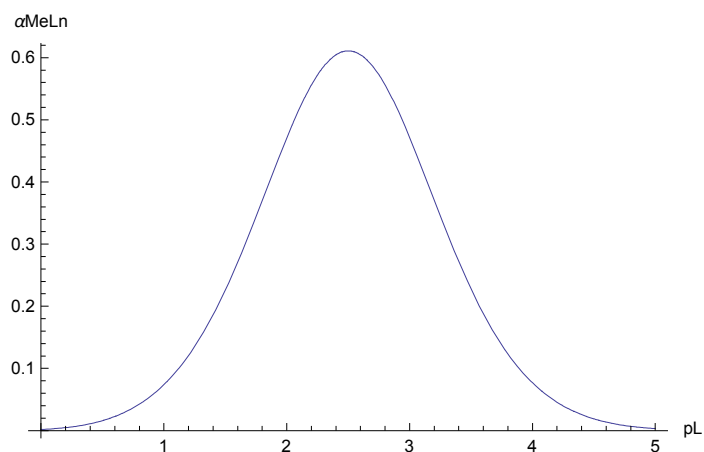
Как видно из (1), мольная доля металлокомплекса определяется полными константами устойчивости β_i всех металлокомплексов и равновесной концентрацией лиганда в водном растворе.

Если нейтральный металлокомплекс $MeLn$ не последний в ряду комплексов (например, катион $Fe(3+)$ образует с F-анионами 6 комплексов: от FeF до FeF_6 , нейтральным является третий комплекс FeF_3), то мольная доля этого нейтрального комплекса проходит через максимум. Т.е. существует оптимальная равновесная концентрация лиганда, при которой мольная доля нейтрального металлокомплекса максимальна. Рассмотрим пример расчета этого максимума.

1. Расчет оптимальной концентрации лиганда, обеспечивающей максимум мольной доли нейтрального комплекса $MeLn$ (на примере металлокомплекса FeF_3).

```
Clear[L, pL];  
 $\beta_1 = 10^{6.04};$   
 $\beta_2 = 10^{10.74};$   
 $\beta_3 = 10^{13.74};$   
 $\beta_4 = 10^{15.74};$   
 $\beta_5 = 10^{16.1};$   
 $\beta_6 = 10^{16.1};$ 
```

```
{ { L  $\rightarrow$  0.00316 } }
```



В этой программе одновременно рассчитывается и оптимальная концентрация лиганда, и строится графическая зависимость, которая дает наглядное представление о зависимости.

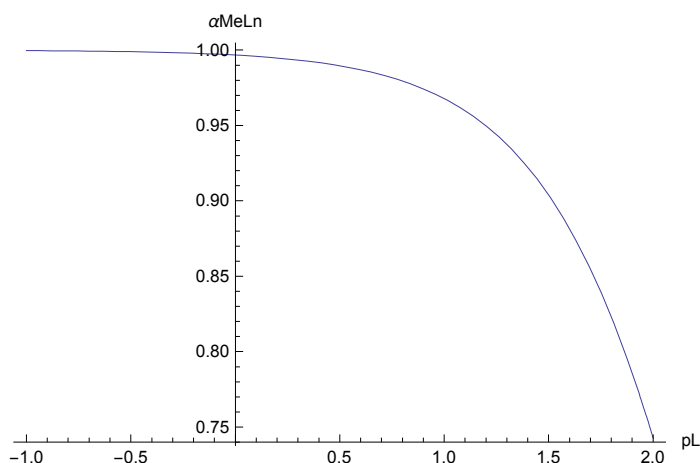
Если нейтральный комплекс является последним в ряду комплексов, то экстремума нет. В этом случае мольная доля этого комплекса стремится к 1 при возрастании концентрации лиганда. В качестве примера приведем зависимость для нейтрального комплекса CrF_3 .

```

Clear[L, pL];
β1 = 10^5.2;
β2 = 10^8.54;
β3 = 10^11.02;

```

```
{}
```



Как видно из рисунка, максимума нет. Соответственно, программа не смогла рассчитать концентрацию лиганда на максимуме и в ответе появились только пустые фигурные скобки.

2. Расчет равновесных концентраций частиц в водном растворе.

Для расчета экстракционных параметров (коэффициента распределения металла, степени его экстракции) необходимо знать **равновесные** концентрации частиц в водной и органической фазах. Учитывая, что в водной фазе может образовываться до 6 металлокомплексов, такой расчет сложен и может быть проведен только численными методами.

В основе используемого нами метода лежит решение системы уравнений, отражающих закон действующих масс (уравнения для констант устойчивости) и условия материальных балансов по металлу и по лиганду.

В качестве примера рассмотрим расчет равновесных концентраций всех частиц в водном растворе с исходными концентрациями катионов железа $C_{o,Me}$ и фторид-анионов $C_{o,L}$.

```

Clear[L, Me, MeL, MeL2, MeL3, MeL4, MeL5, MeL6];
 $\beta_1 = 10^{6.04}$ ;
 $\beta_2 = 10^{10.74}$ ;
 $\beta_3 = 10^{13.74}$ ;
 $\beta_4 = 10^{15.74}$ ;
 $\beta_5 = 10^{16.1}$ ;
 $\beta_6 = 10^{16.1}$ ;
CoMe =  $10^{-2}$ ;
CoL =  $10^{-1}$ ;

```

```

{ { L → 0.0601, Me →  $1.06 \times 10^{-13}$ , MeL →  $6.98 \times 10^{-9}$ , MeL2 → 0.0000210,
  MeL3 → 0.00126, MeL4 → 0.00760, MeL5 → 0.00105, MeL6 → 0.0000630 } }

```

В водном растворе 8 частиц: катион Fe(+3), F-анион и 6 металлокомплексов. В ходе комплексообразования часть фторид-анионов затрачивается на образование комплексов и, как видно из результатов расчетов, концентрация фторид-ионов снижается с 0,1 М (исходная концентрация) до 0,06 М (равновесная концентрация).

3. Расчет степени экстракции металла в экстракционной системе: орг. р-тель/Me+L.

Расчет равновесий в двухфазной экстракционной системе несколько сложнее, чем расчет для одной водной фазы. В органическую фазу экстрагируется нейтральный металлокомплекс MeL_n , что необходимо учесть при написании материальных балансов.

Рассчитаем степень экстракции Fe из водного раствора, содержащего в исходном состоянии 0,01 М Fe и 0,1М F. Константа распределения нейтрального комплекса FeF_3 из водной фазы в толуол равна 25. Соотношение объемов фаз $\gamma=0,5$.

```

Clear[L, Me, MeL, MeL2, MeL3, MeL4, MeL5, MeL6];
 $\beta_1 = 10^{6.04}$ ;
 $\beta_2 = 10^{10.74}$ ;
 $\beta_3 = 10^{13.74}$ ;
 $\beta_4 = 10^{15.74}$ ;
 $\beta_5 = 10^{16.1}$ ;
 $\beta_6 = 10^{16.1}$ ;
CoMe =  $10^{-2}$ ;
CoL =  $10^{-1}$ ;
P = 25;
r = 0.5;
Vaq = 0.5;
Vorg = 1;

```

```

{ { RMe  $\rightarrow$  0.776, DMe  $\rightarrow$  1.73, L  $\rightarrow$  0.0547, Me  $\rightarrow$   $2.82 \times 10^{-14}$ ,
  MeL  $\rightarrow$   $1.69 \times 10^{-9}$ , MeL2  $\rightarrow$   $4.64 \times 10^{-6}$ , MeL3  $\rightarrow$  0.000254, MeL4  $\rightarrow$  0.00139,
  MeL5  $\rightarrow$  0.000174, MeL6  $\rightarrow$   $9.51 \times 10^{-6}$ , MeL3org  $\rightarrow$  0.00634 } }

```

Необходимо отметить, что уравнения материальных балансов можно выражать через концентрации только в том случае, когда $\gamma=1$. В противном случае необходимо использовать число молей частиц.

4. Расчет оптимальных условий разделения двух металлов.

Используя различную устойчивость металлокомплексов и их различную экстрагируемость, можно разделить эти металлы. В качестве критерия полной экстрагируемости для первого металла мы использовали условие: $R_{Me} \geq 0,95$. Для второго металла, который должен находиться в водной фазе, этот критерий имеет вид: $R_{Me} \leq 0,05$. Таким образом, построив для каждого металла зависимости R_{Me} - rL и используя вышеназванные критерии, можно найти оптимальную область rL для их разделения.

Необходимо отметить, что на экстракцию металлов сильное влияние оказывает pH водной фазы. С одной стороны, в щелочных средах многие катионы металлов могут образовывать гидроксокомплексы $Me(OH)_i$. С другой стороны, в кислых средах возможна протонизация лиганда с образованием молекул HL. Эти побочные процессы приводят к снижению экстрагируемости металла и по этой причине необходима оптимизация условий разделения металлов не только по rL , но и по pH.

Одновременный учет и rL , и pH на степень экстракции металлов хотя и может быть проведен средствами СКМ *Mathematica*, но это достаточно сложная задача и с целью упрощения расчетов оптимизацию условий разделения двух металлов проведем в 2 этапа.

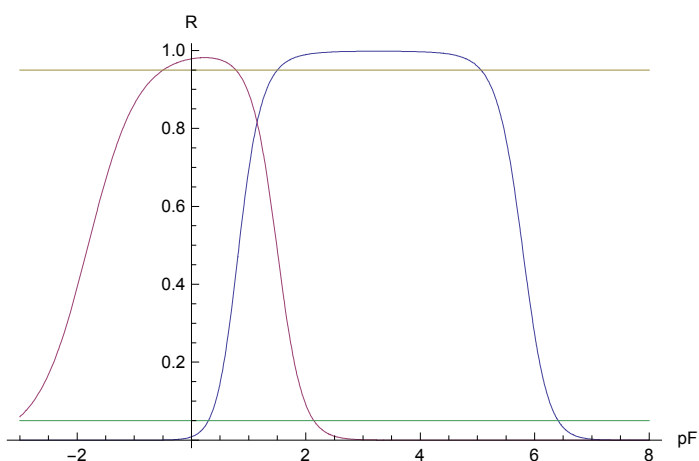
На **первом** этапе предположим, что разделение будет проводиться в оптимальной области pH, т.е. образованием гидроксокомплексов и протонизацией лиганда пренебрегаем.

В качестве примера, приведем программу оптимизации разделения **Al** и **Cd** из фторидной среды.

```

Clear[L, pL];
 $\beta_{1Al} = 10^{7.1}$ ;
 $\beta_{2Al} = 10^{11.98}$ ;
 $\beta_{3Al} = 10^{15.83}$ ;
 $\beta_{4Al} = 10^{18.53}$ ;
 $\beta_{5Al} = 10^{20.2}$ ;
 $\beta_{6Al} = 10^{20.67}$ ;
 $\beta_{1Cd} = 10^{0.3}$ ;
 $\beta_{2Cd} = 10^{0.53}$ ;
 $\beta_{3Cd} = 10^{1.2}$ ;
PA1F3 = 80;
PCdF2 = 30;
r = 0.1;
L =  $10^{-pL}$ ;

```



Анализ графика

Так как обе зависимости находятся выше линии 0,95, то необходимо рассмотреть 2 варианта разделения металлов.

Вариант 1. Al - орг. фаза $pF: 1,5 \div 5,1$.
 Cd - водн. фаза $pF: \geq 2,1$ и ≤ -3 .
Вывод: разделение возможно при $pF: 2,1 \div 5,1$.

Вариант 2. Cd - орг. фаза $pF: -0,5 \div 0,95$.
 Al - водн. фаза $pF: \geq 6,4$ и $\leq 0,3$.
Вывод: разделение возможно при $pF: -0,5 \div 0,3$.

6. Учет влияния pH на условия разделения металлов.

6.1. Расчет границы гидроксокомплексобразования.

Для этого построим зависимости мольных долей нейтральных фторидных комплексов алюминия и кадмия от pH и найдем то граничное значение, начиная с которого мольная доля постоянна и не зависит от pH. Мольная доля металлокомплекса с учетом образования гидроксокомплексов рассчитывается по уравнению (2):

$$\alpha_{\text{MeLn}} = \frac{\beta_n [\text{MeLn}^n]}{(1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n + \dots + \beta_p [L]^p + \beta_1^{\text{OH}} [\text{OH}] + \beta_2^{\text{OH}} [\text{OH}]^2 + \dots + \beta_k^{\text{OH}} [\text{OH}]^k)}, \quad (2)$$

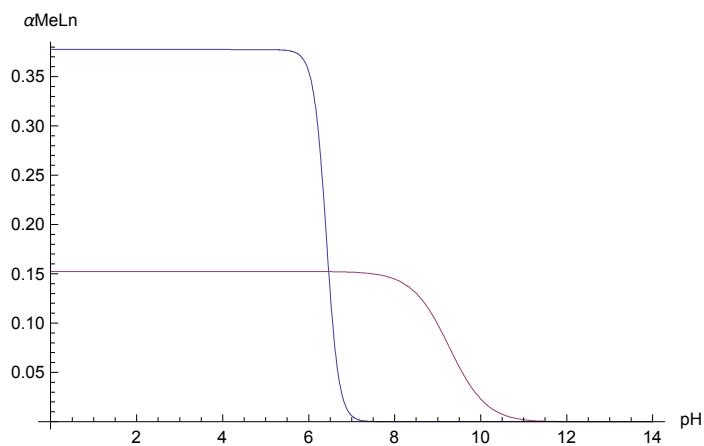
где β_k^{OH} - это полная константа образования гидроксокомплекса $\text{Me}(\text{OH})_k$.

Так как для расчета мольных долей необходимо зафиксировать концентрацию лиганда, то воспользуемся предыдущим рисунком. Видно, что максимальная экстракция AlF_3 наблюдается при рF от 1,5 до 5,1. Поэтому выберем концентрацию фторид-ионов в этом диапазоне, например, $[\text{F}] = 10^{-4}$ М. Для кадмия выберем концентрацию фторида на уровне 1 М.

```

Clear[L, pL];
 $\beta_{1\text{Al}} = 10^{7.1};$ 
 $\beta_{2\text{Al}} = 10^{11.98};$ 
 $\beta_{3\text{Al}} = 10^{15.83};$ 
 $\beta_{4\text{Al}} = 10^{18.53};$ 
 $\beta_{5\text{Al}} = 10^{20.2};$ 
 $\beta_{6\text{Al}} = 10^{20.67};$ 
 $b_{1\text{Al}} = 10^9;$ 
 $b_{2\text{Al}} = 10^{18};$ 
 $b_{3\text{Al}} = 10^{27};$ 
 $b_{4\text{Al}} = 10^{33};$ 
 $\beta_{1\text{Cd}} = 10^{0.3};$ 
 $\beta_{2\text{Cd}} = 10^{0.53};$ 
 $\beta_{3\text{Cd}} = 10^{1.2};$ 
 $b_{1\text{Cd}} = 10^{6.08};$ 
 $b_{2\text{Cd}} = 10^{8.7};$ 
 $b_{3\text{Cd}} = 10^{8.38};$ 
 $b_{4\text{Cd}} = 10^{8.42};$ 
 $\text{H} = 10^{-\text{pH}};$ 
 $\text{L1} = 10^{-4};$ 
 $\text{L2} = 1;$ 
 $\text{Kw} = 10^{-14};$ 
 $\text{OH} = \text{Kw} / \text{H};$ 

```



Анализ графика

1. pH-зависимость для Al (верхняя кривая) выходит на плато при $\text{pH} \leq 5,4$.
2. pH-зависимость для Cd (нижняя кривая) выходит на плато при $\text{pH} \leq 7,3$.

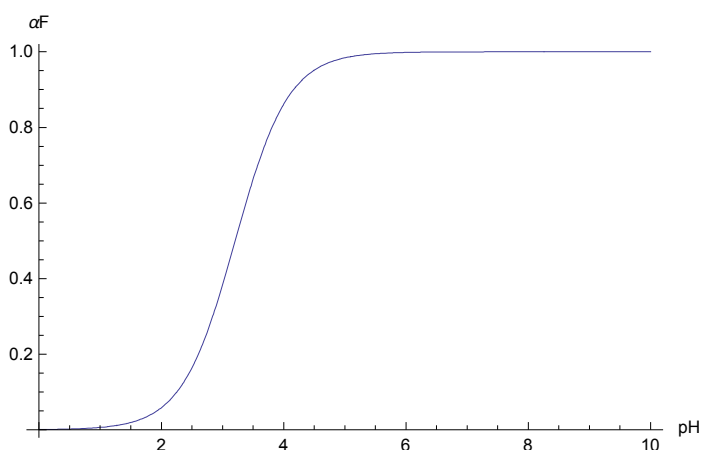
Вывод: оба металла не образуют гидроксокомплексов при $\text{pH} \leq 5,4$. Т.е. pH водной фазы не должна превышать это значение.

6.2. Расчет границы протонизации лиганда.

Когда лиганд является анионом слабой кислоты, то он может протонироваться в кислых средах. При этом доля металлокомплексов в водной фазе и степень экстракции металла резко снижается.

Рассчитаем границу протонизации фторид-ионов, нарисовав зависимость мольной доли фторид-анионов от pH.

```
Clear[L, pL];
Ka = 6.2 × 10-4;
```



Анализ графика

1. Как видно из зависимости α -рН для фторид-анионов, плато начинается (примерно) при $\text{pH} \geq 5$. Это означает, что в этой области мольная доля фторид-анионов максимальна и достигает 1.

Выводы по pH-зависимостям

1. Оптимальная область pH водной фазы при разделении Al и Cd - от 5,0 до 5,4.
2. Может так случиться, что границы гидроксокомплексобразования и протонизации перекрываются. Однако это не означает, что разделение металлов невозможно. В этом случае, выбрав некоторое значение pH водной фазы, нужно заново оценить эффективность разделения металлов с учетом либо протонизации лиганда, либо гидроксокомплексобразования.