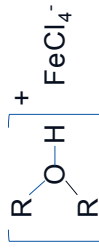


Система “Fe(III)+HCl+простые эфиры”

1. FeCl₃ экстрагируется только из кислых растворов (в виде HFeCl₄).
2. Соотношение Cl:Fe в экстракте может быть больше 4.
3. 1947 Кузнецов предложил оксониевый механизм:



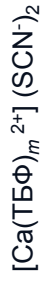
Координационно-сольватированные нейтральные комплексы

Экстрагенты	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_3\text{P}=\text{O}$ $(\text{C}_4\text{H}_7)_3\text{P}=\text{O}$ R_2S	$\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$ $\text{UO}_2\text{Br}_2(\text{ТБФО})_2$
-------------	--	--

Координационно-сольватированные комплексные кислоты

Экстрагенты: кетоны, эфиры + ТБФ + разбавители (алифитические углеводороды)	$\text{H}[\text{UO}_2\text{Cl}_3(\text{ТБФ})_3]$
---	--

Внешнесферные галогенидные комплексы



4. Безводная HFeCl₄ не растворяется в диэтиловом эфире.
5. Гидратно-сольватный механизм, учитывающий присутствие сольватированной воды (ИК-спектроскопия).

Кординационно-несольватированные молекулярные галогениды

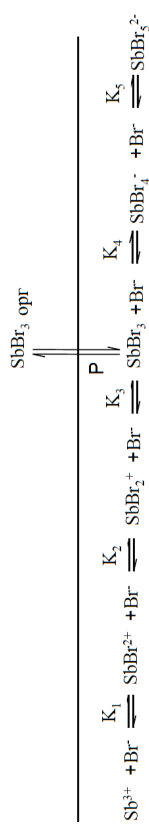
Инертные растворители Высокая избирательность	HgHal_2 AsHal_3 GeHal_4 SeHal_4 SnHal_4
--	---

Комплексные кислоты общей формулы $\text{H}_{p-q}\text{MeHal}_p$, где $p-q = 1$ или 2

Экстрагенты: кетоны, эфиры + разбавители (алифитические углеводороды)	Fe(III) , Au(III) , Ga(III) , In(III) , Ti(III) , Sb(V) , V(V) , Pa(V) , Pd(II) , Pt(IV) , U(VI)
---	---

Процессы комплексообразования в водной фазе

Пример: Sb^{3+} в присутствии Br



$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbBr}_2^{2+}] + [\text{SbBr}_2^+] + [\text{SbBr}_3]_{\text{вод}} + [\text{SbBr}_4^-] + [\text{SbBr}_5^{2-}]}$$

$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{SbBr}_3]_{\text{вод}}} \left(\frac{K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}}}{[\text{Br}^-]^3} + \frac{K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}}}{[\text{Br}^-]^2} + \frac{K_3^{\text{H}}}{[\text{Br}^-]} + 1 + \frac{[\text{Br}^-]}{K_4^{\text{H}}} + \frac{[\text{Br}^-]^2}{K_4^{\text{H}} K_5^{\text{H}}} \right)$$

$$D_{\text{Sb}} = P_{\text{SbBr}_5} \alpha_{\text{SbBr}_5}$$

$$\alpha_{\text{SbBr}_5} = \frac{\beta_3 [\text{Br}^-]^3}{\beta_1 [\text{Br}^-] + \beta_2 [\text{Br}^-]^2 + \beta_3 [\text{Br}^-]^3 + \beta_4 [\text{Br}^-]^4 + \beta_5 [\text{Br}^-]^5}$$

Устойчивость и экстракция галогенидных комплексов

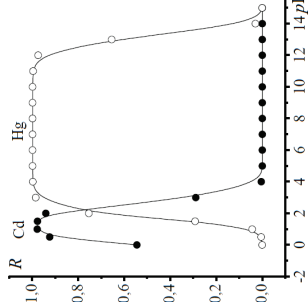
Классификация ионов металлов и лигандов по Р.Пирсону

Класс	Ионы металлов	Ионы лигандов
Жесткие (класс А)	Li ⁺ Na ⁺ K ⁺ Be ²⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺ Sr ²⁺ Mn ²⁺ Zn ²⁺ Al ³⁺ Sc ³⁺ Ga ³⁺ In ³⁺ La ³⁺ Ce ³⁺ Co ³⁺ Fe ³⁺ As ³⁺ Si ⁴⁺ Ti ⁴⁺ Zr ⁴⁺ Th ⁴⁺ Ge ⁴⁺ Hf ⁴⁺ Sn ⁴⁺ Nb(V) Ta(V) UO ₂ ²⁺ VO ₂ ³⁺ MoO ₃ ³⁺	F ⁻ OH ⁻ CO ₃ ²⁻
Мягкие (класс Б)	Cu ⁺ Ag ⁺ Au ⁺ Tl ⁺ Hg ⁺ Pd ²⁺ Cd ²⁺ Pt ²⁺ Hg ²⁺ Tl ³⁺ Au ³⁺ Pt ⁴⁺ Te ⁴⁺	Br ⁻ CN ⁻ I ⁻ S ²⁻

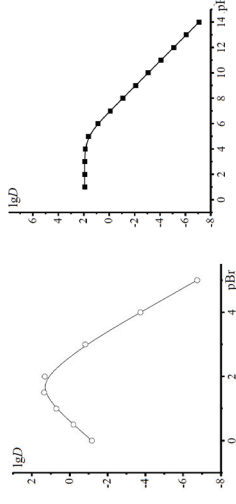
Экстракционное разделение металлов комплексов галогенидных

Пример:
Разделение ртути и кадмия в присутствии йодидов

$$R_{\text{Me}} = \frac{D_{\text{Me}}}{D_{\text{Me}} + r} = \frac{R_{\text{Me}\Gamma_n}}{R_{\text{Me}\Gamma_n} + r / \alpha_{\text{Me}\Gamma_n}}$$



$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbBr}_2^{2+}] + [\text{SbBr}_2^+] + [\text{SbBr}_3]_{\text{B}} + [\text{SbBr}_4^-] + [\text{SbBr}_5^{2-}] + [\text{Sb}(\text{OH})_2^{2+}] + [\text{Sb}(\text{OH})_2^+] + [\text{Sb}(\text{OH})_3] + [\text{Sb}(\text{OH})_4^-]}$$



Влияние природы растворителя

Классификация экстрагентов в соответствии с принципом «жестких» и «мягких» кислот и оснований

Экстрагенты	Классы соединений
«Жесткие»	Простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфо-органических кислот, N-окисы, сульфоксиды
«Мягкие»	Сульфиды, производные тиомочевины, эфиры дитиокислот, нейтральные серо(II)содержащие соединения, нейтральные Р(III)органические соединения, тиопроизводные эфиров Р-органических кислот
С промежуточными свойствами	Алифатические и ароматические амины

Фторидные системы

- Разделение ниобия и тантала: HF – 1 моль/л, HCl – 0,1 моль/л; $D_{\text{H}_2\text{TaF}_7} = 106$, $D_{\text{H}_2\text{NbOF}_5} = 0,2$. Растворитель – метилизобутилкетон или циклогексанон.
- Выделение галлия из растворов алюминиевого производства.
- Разделение молибдена и вольфрама.
- Получение теллура полупроводниковой чистоты.

Хлоридные системы

Бромидные системы

- Экстракция индия, золота и таллия (III) кислородсодержащими растворителями.
- Экстракция мышьяка(III) инертными растворителями.

Роданидные системы

- Разделение циркония и гафния для получения циркония ядерной чистоты: NH_4SCN – 1 моль/л, HCl – 1 моль/л;
Растворитель – метилизобутилкетон.

Цианидные системы

- Экстракция и сорбция $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ и $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.
Растворитель – циклогексанон.

