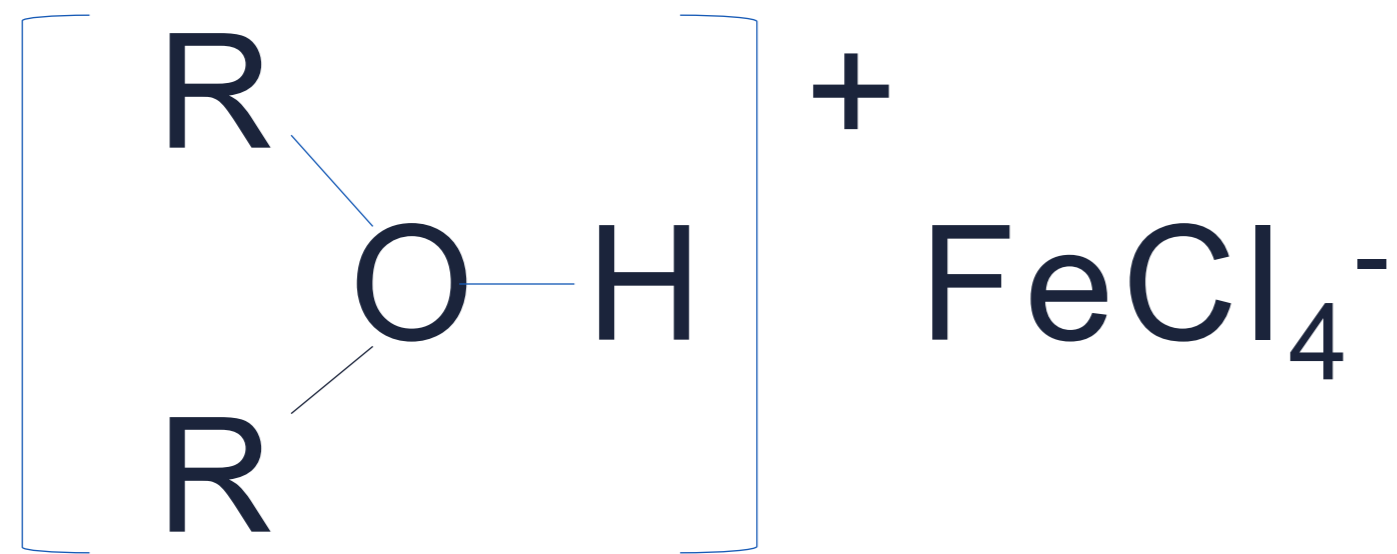




Экстракция галогенидных комплексов металлов

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:



4. Безводная HFeCl_4 не растворяется в диэтиловом эфире.

5. Гидратно-сольватный механизм, учитывающий присутствие сольватированной воды (ИК-спектроскопия).

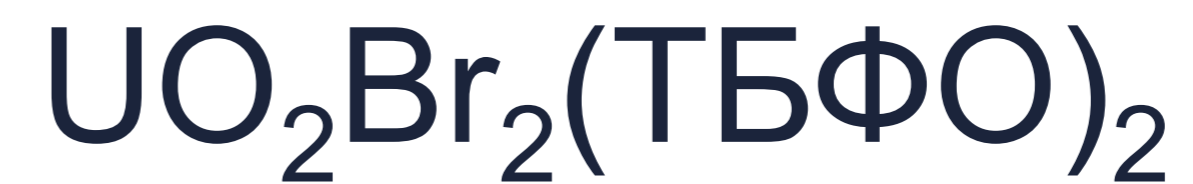
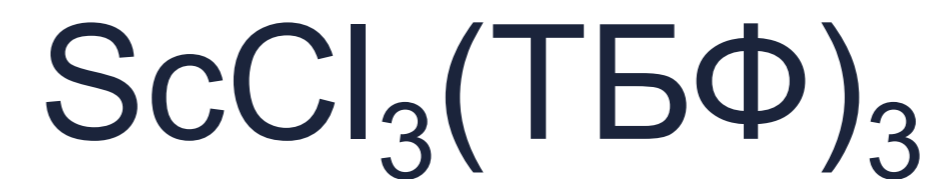
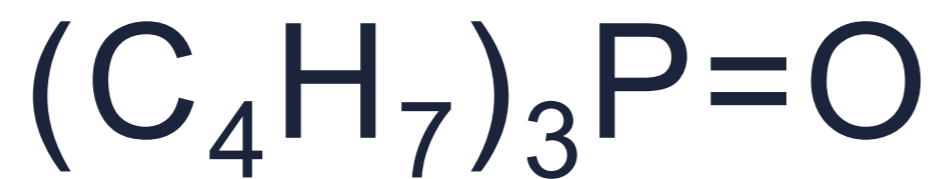
Кординационно-несольватированные молекулярные галогениды

Инертные растворители
Высокая избирательность



Координационно-сольватированные нейтральные комплексы

Экстрагенты



Комплексные кислоты общей формулы $H_{p-q}MeNaI_p$, где $p-q = 1$ или 2

Экстрагенты: кетоны, эфиры
+ разбавители
(алифитические углеводороды)

Fe(III), Au(III), Ga(III), ,
In(III), , Tl(III), Sb(V), V(V),
Pa(V), Pd(II), Pt(IV), U(VI)

Координационно-сольватированные комплексные кислоты

Экстрагенты: кетоны, эфиры
+ ТБФ + разбавители
(алифитические углеводороды)

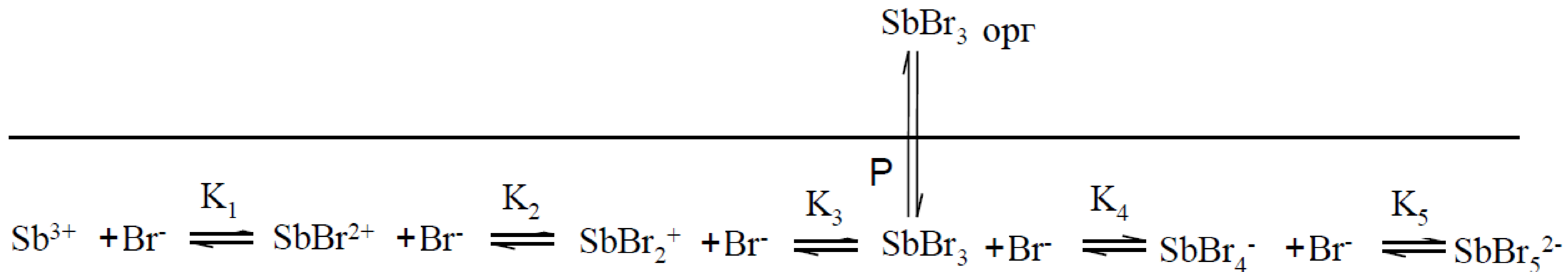


Внешнесферные галогенидные комплексы



Процессы комплексообразования в водной фазе

Пример: Sb^{3+} в присутствии Br



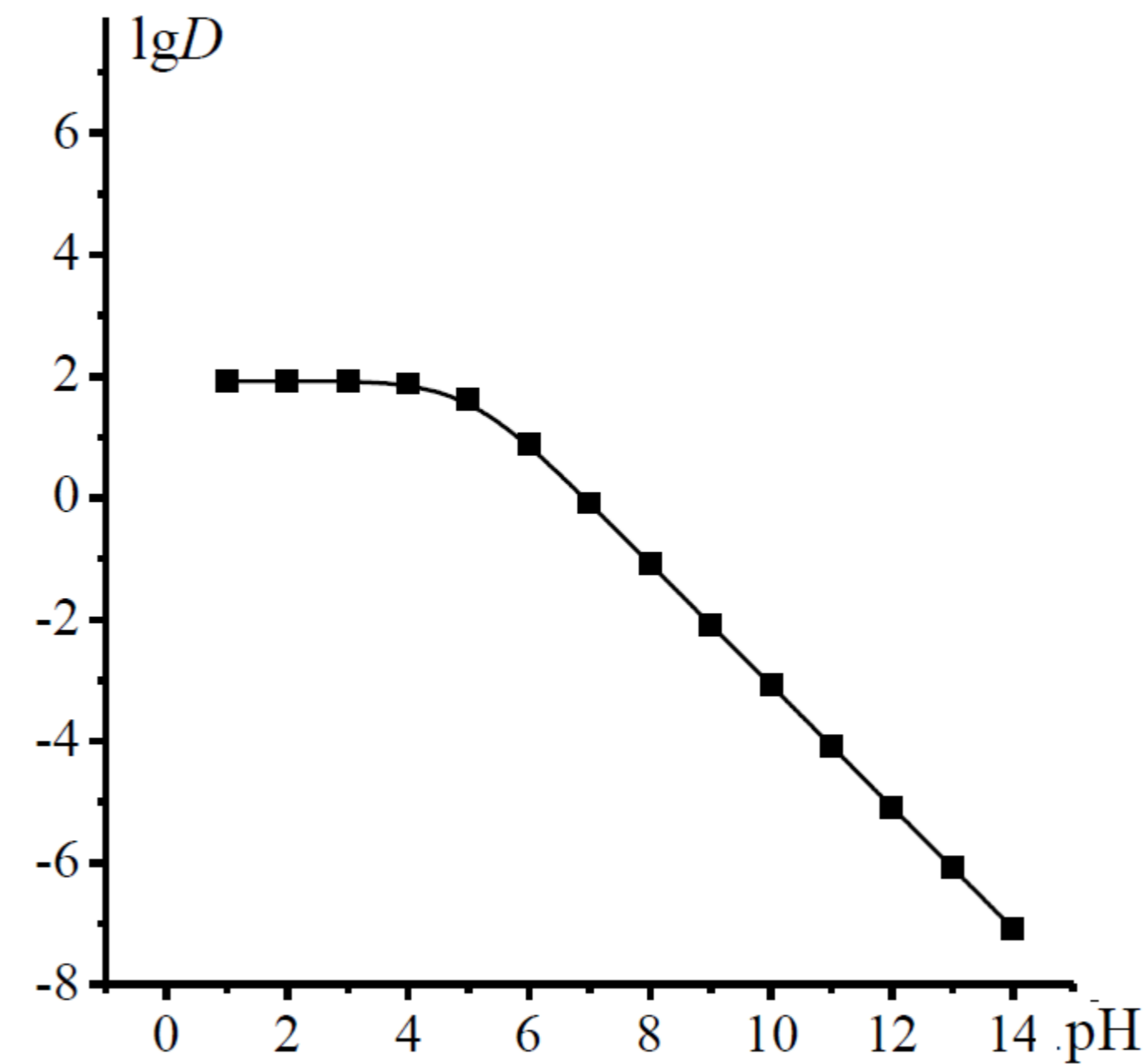
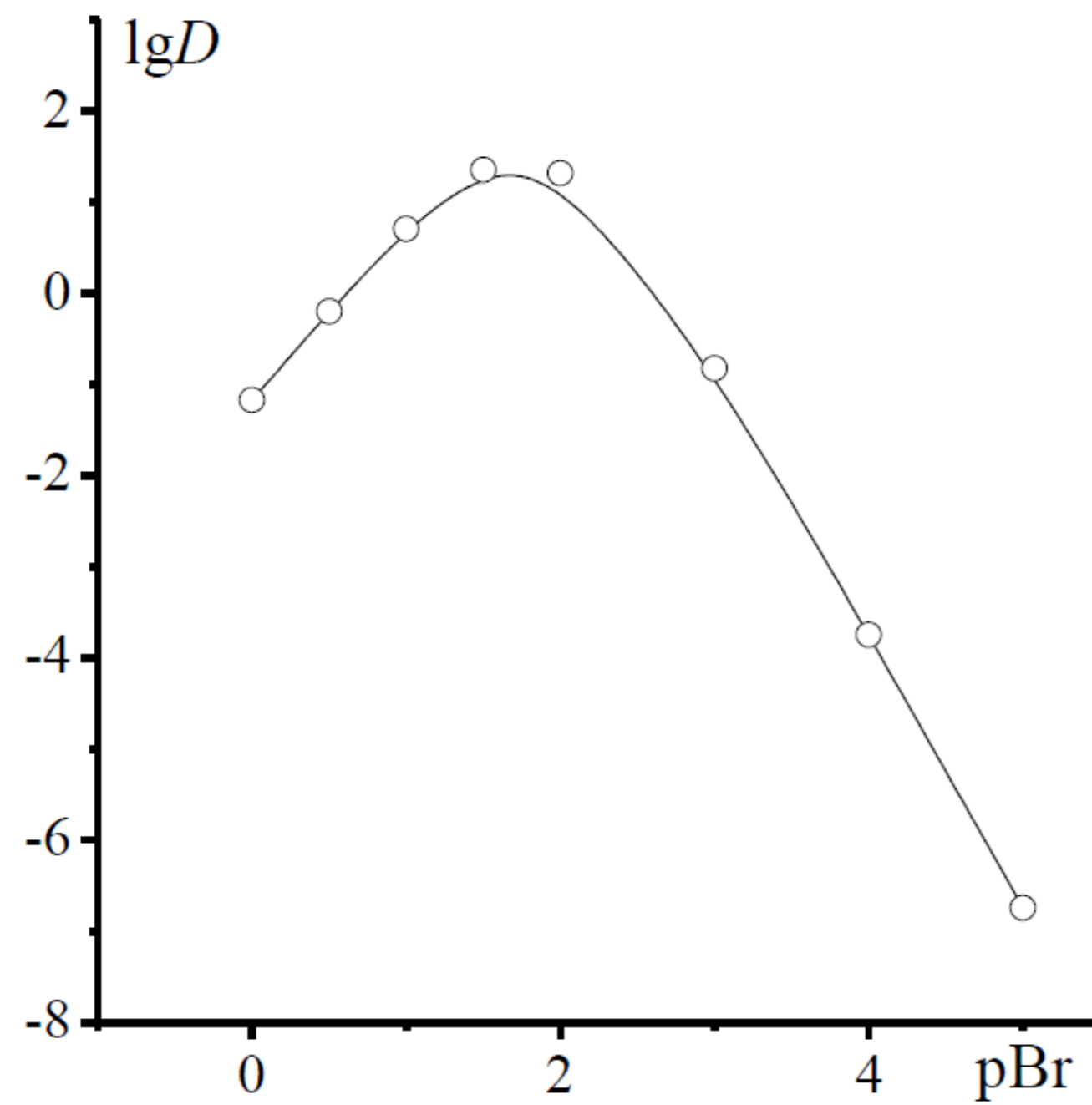
$$D_{\text{Sb}} = \frac{[\text{SbBr}_3]_{\text{орг}}}{[\text{Sb}^{3+}] + [\text{SbBr}^{2+}] + [\text{SbBr}_2^+] + [\text{SbBr}_3]_{\text{вод}} + [\text{SbBr}_4^-] + [\text{SbBr}_5^{2-}]}$$

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

$$D_{\text{Sb}} = P_{\text{SbBr}_3} \alpha_{\text{SbBr}_3}$$

$$\alpha_{\text{SbBr}_3} = \frac{\beta_3 [\text{Br}^-]^3}{\beta_1 [\text{Br}^-] + \beta_2 [\text{Br}^-]^2 + \beta_3 [\text{Br}^-]^3 + \beta_4 [\text{Br}^-]^4 + \beta_5 [\text{Br}^-]^5}$$

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



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+} Cr^{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+} 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-}

Влияние природы растворителя

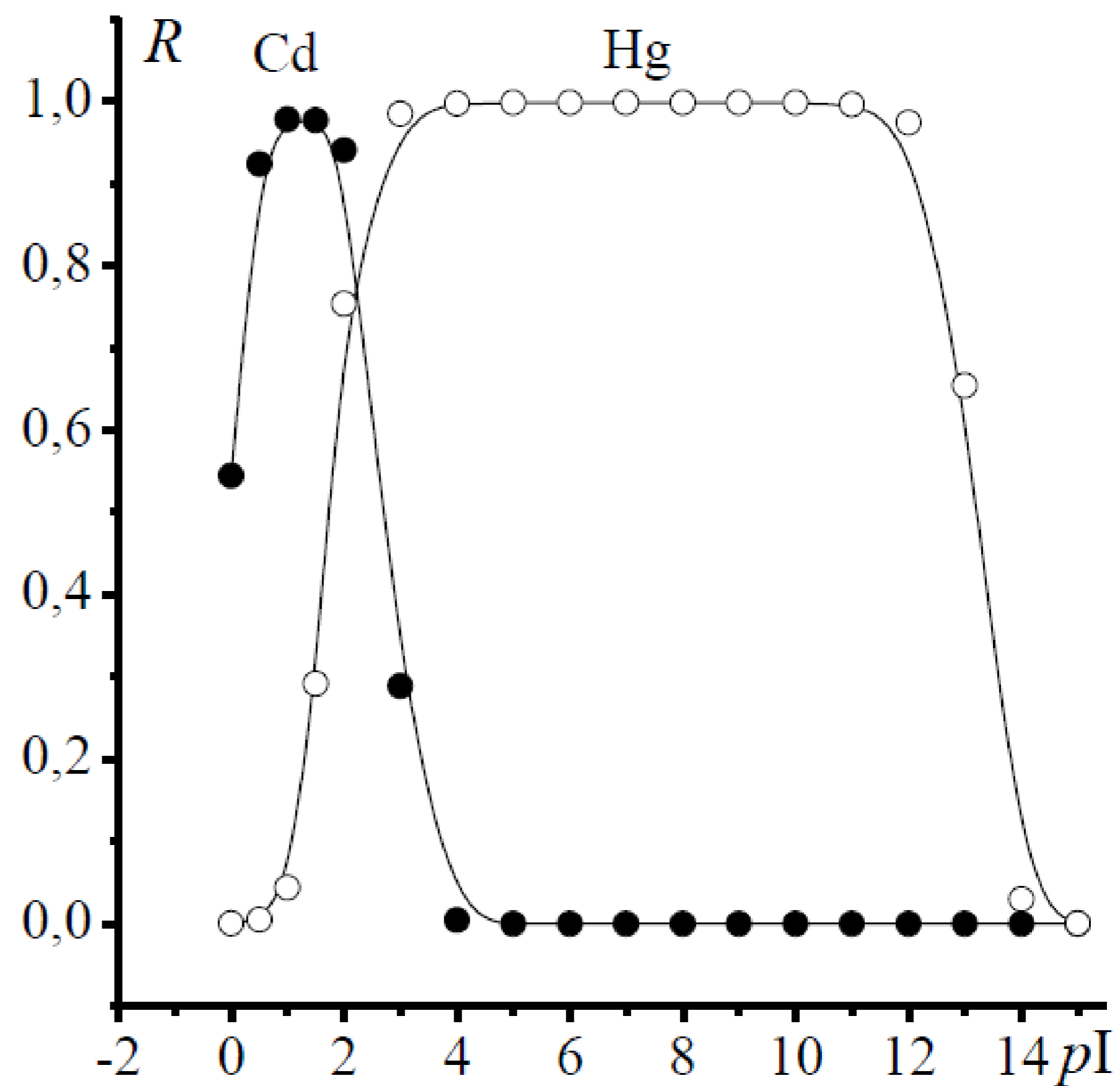
Классификация экстрагентов в соответствии с принципом «жестких» и «мягких» кислот и оснований


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

Экстракционное разделение галогенидных комплексов металлов

Пример:
Разделение ртути и кадмия в
присутствии йодидов

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





Экстракция галогенидных комплексов металлов в промышленности

Фторидные системы

- Разделение ниобия и тантала: HF – 1 моль/л, HCl – 0,1 моль/л; $D_{H_2TaF_7} = 106$, $D_{H_2NbOF_5} = 0,2$. Растворитель – метилизобутилкетон или циклогексанон.

Хлоридные системы

- Выделение галлия из растворов алюминиевого производства.
- Разделение молибдена и вольфрама.
- Получение теллура полупроводниковой чистоты.

Бромидные системы


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

Роданидные системы

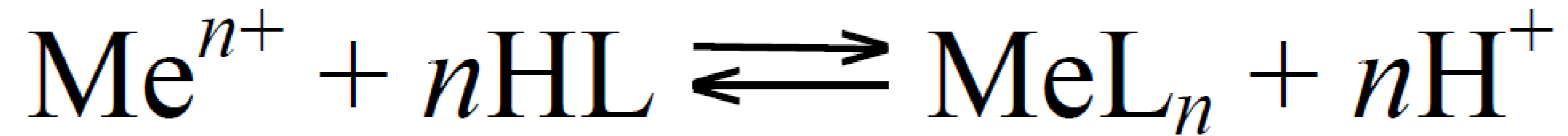
- Разделение циркония и гафния для получения циркония ядерной чистоты: NH_4SCN – 1 моль/л, HCl – 1 моль/л;
Растворитель - метилизобутилкетон.

Цианидные системы

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



Экстракция нейтральных внутрикомплексных соединений



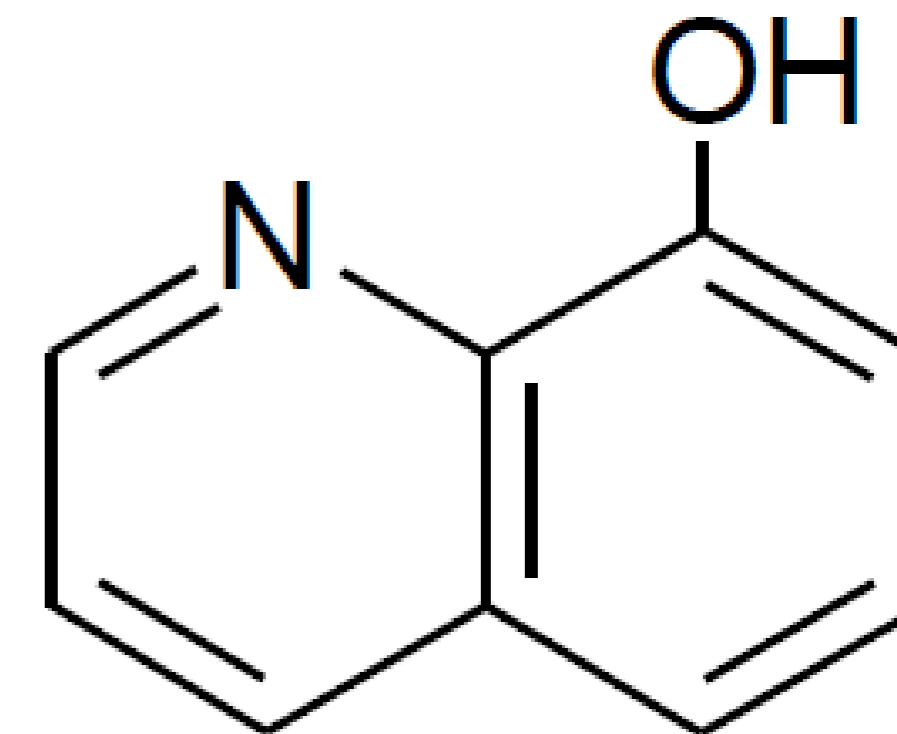
1. Равновесие диссоциации хелата.
2. Равновесие процесса комплексообразования.
3. Равновесие гидролиза ионов металла.

Использование материальных балансов (по металлу и хелату) для расчета концентрации всех частиц в системе.



орто-Оксихинолин

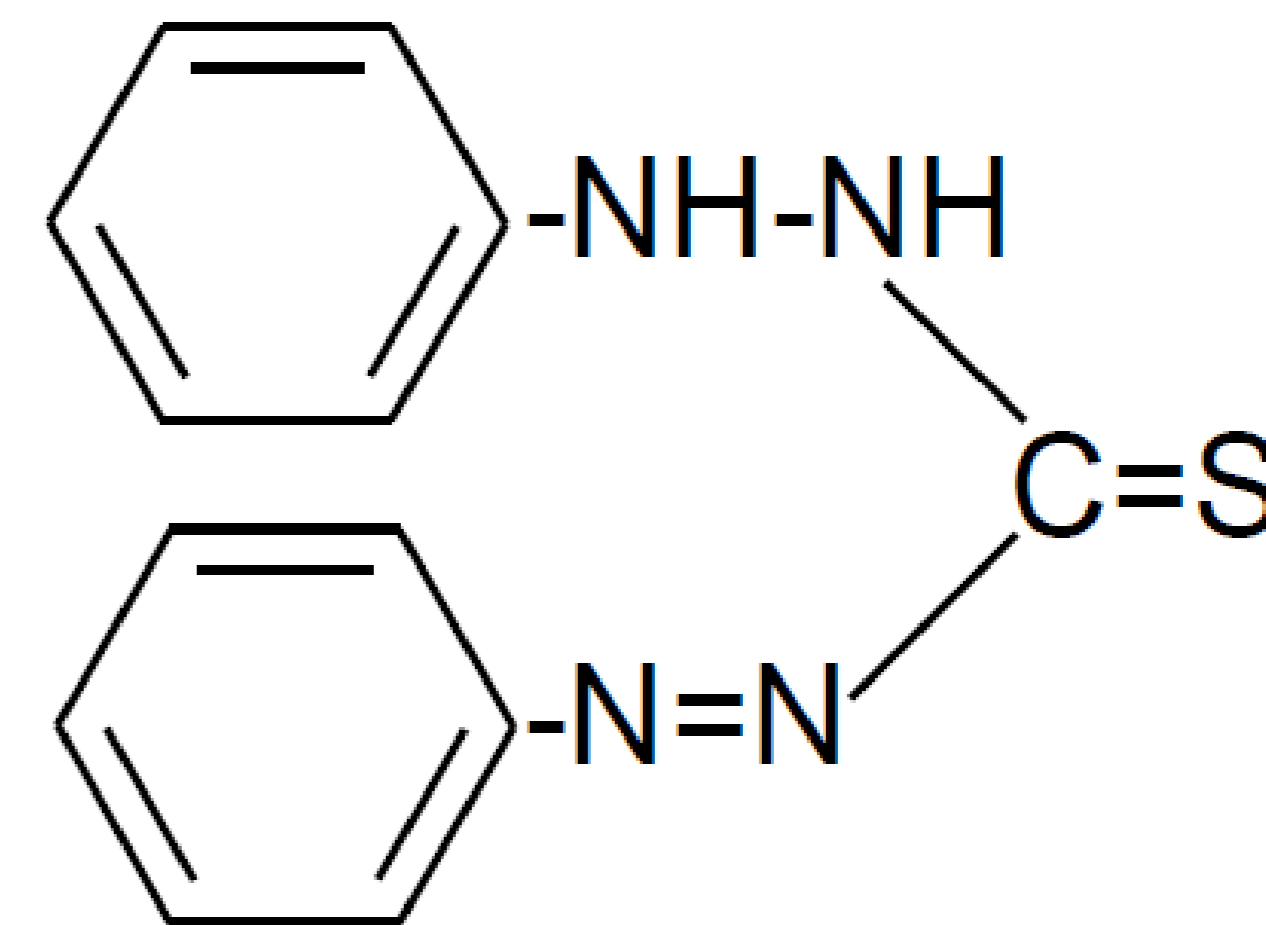
Образует комплексы как минимум с 34 металлами.



Дитизон (дифенилтиокарбазон)

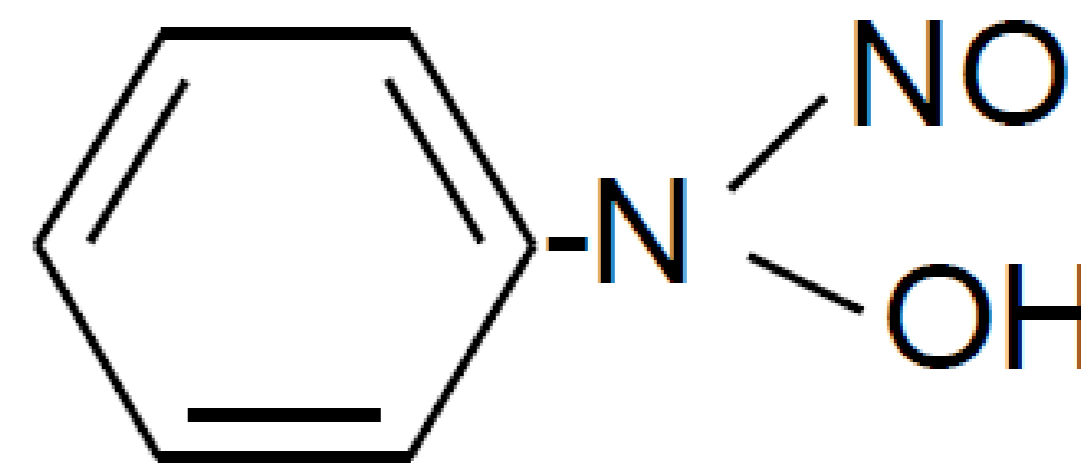
Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Bi^{3+} и др.

Комплексы растворимы в хлороформе и CCl_4

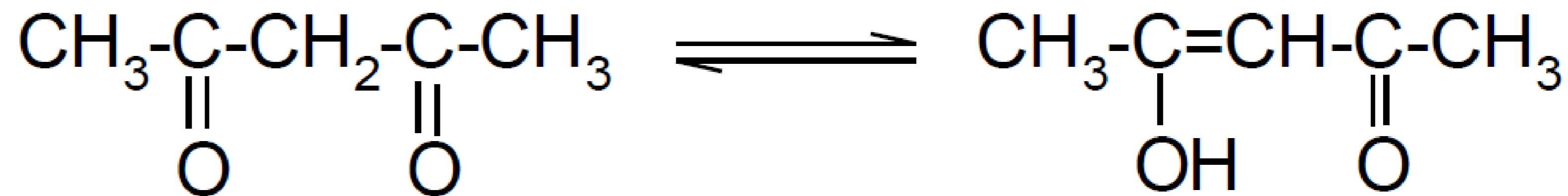


Купферон

Cu^{2+} , Fe^{3+} , Th^{4+} и др.



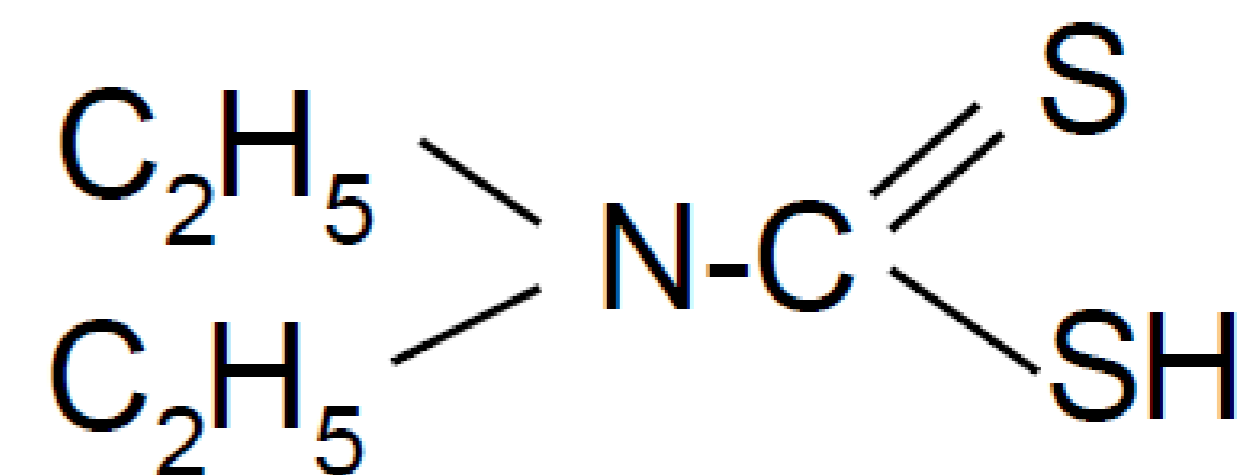
Ацетилацетон



Fe^{3+} , Pd^{2+} ($\lg\beta_2 = 27,6$), Th^{4+} ($\lg\beta_4 = 26,7$), Cu^{2+} , РЗЭ и др.

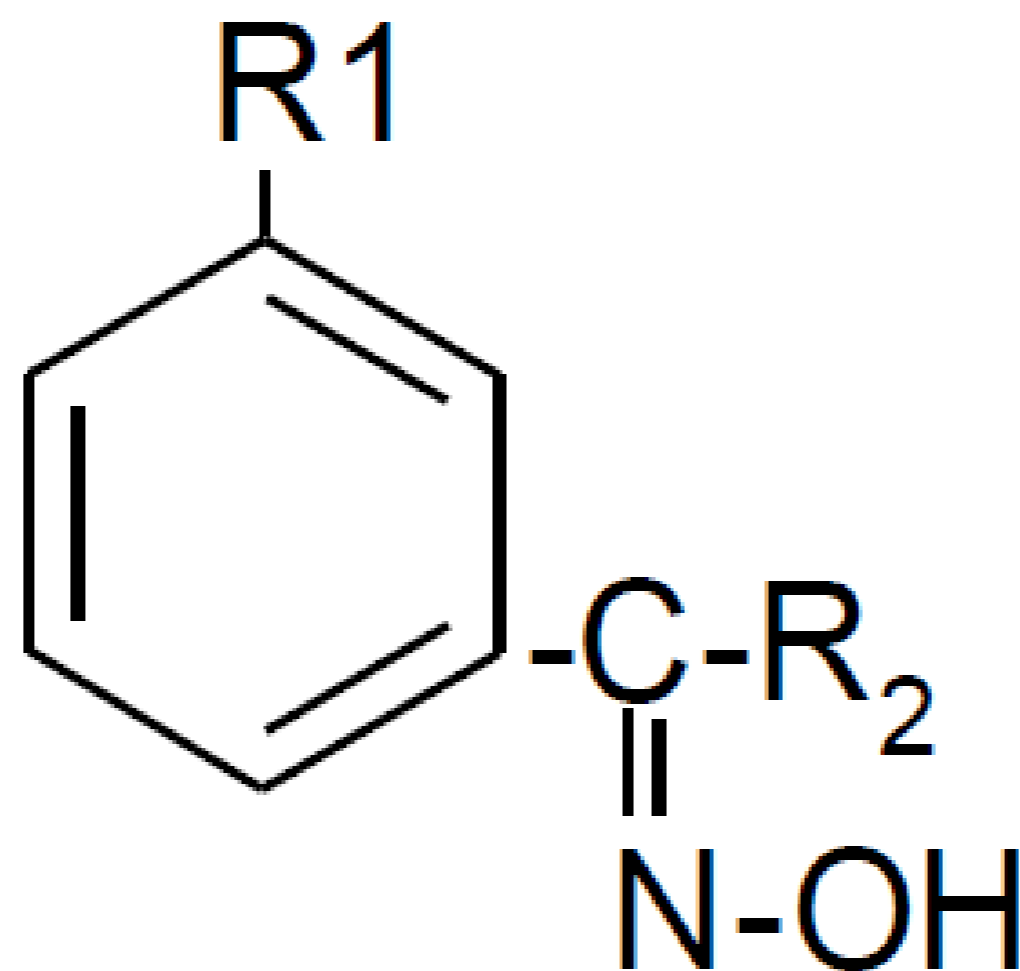
***N,N*-Диэтилдитиокарбаминовая кислота**

Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} и др.



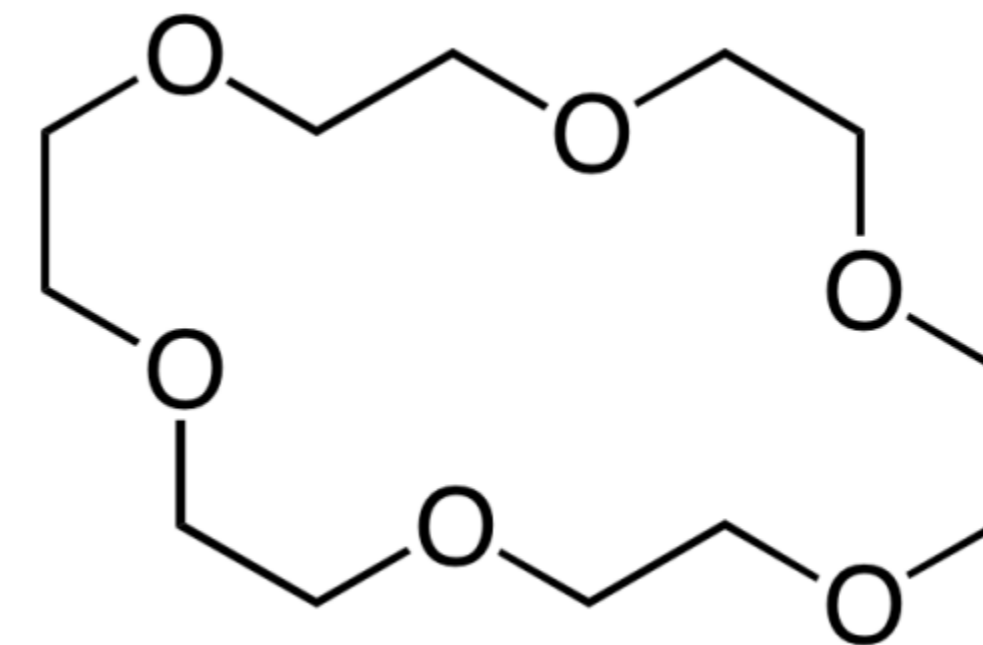
Оксиоксимы

Cu^{2+}



Краун-эфиры

Щелочные и щелочноземельные металлы



Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота

UO₂²⁺ в ДАПЕКС процессе, РЗЭ

