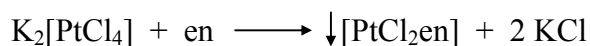
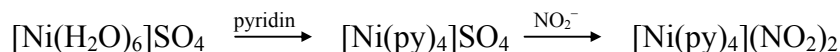
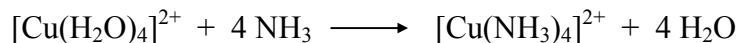


METODY PŘÍPRAVY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN

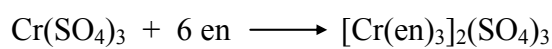
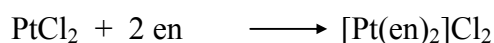
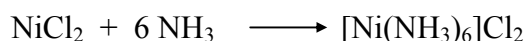
1. Substituční reakce probíhají ve vodném roztoku



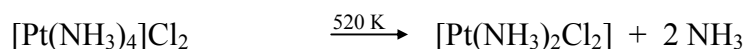
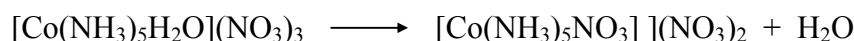
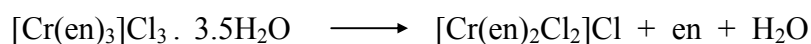
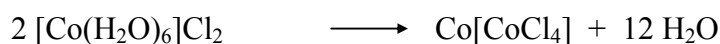
2. Substituční reakce probíhající v nevodných rozpouštědlech



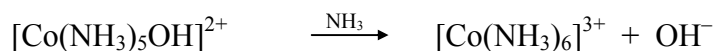
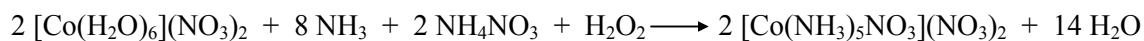
3. Přímá reakce mezi solí a kapalným ligandem



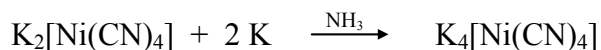
4. Tepelný rozklad komplexů



5. Substituční reakce provázené oxidací



6. Redukční reakce



METODY STUDIA KOMPLEXŮ

- A) EXTRAKCE
 - B) IONEXY
 - C) POTENCIOMETRIE
 - D) OSTATNÍ METODY
-

Ad A) Extrakce komplexů v soustavě kapalina-kapalina

Základní pojmy:

Extrakce \equiv rozdělování v soustavě kapalina-kapalina. Jde v podstatě o převádění rozpuštěné látky z jedné kapalně fáze (zpravidla vodné) do jiné fáze (organické)

\equiv z kapaliny do kapaliny se užívá tehdy, je-li příčinou přechodu do jiné kapalně fáze pouze rozdílná rozpustnost dělené složky v obou fázích

Separční extrakční funkce

1. Nernstova rozdělovací konstanta K_D (1891)

$$K_D = \frac{[B]_{org}}{[B]_{vod}}$$

-Užívá se tehdy, je-li extrahovaná látka přítomna v obou fázích ve stejné chemické formě

- Ve většině systémů je to opravdu konstanta, ale např. při rozdělení HCl mezi ether a vodu je koncentrací HCl výrazně ovlivněna rozpustnost etheru ve vodě a tím i mísitelnost fází a K_D (HCl)

2. Rozdělovací poměr

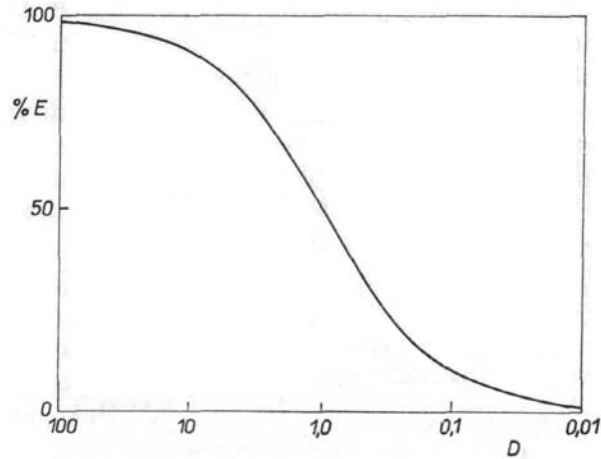
$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,vod}}$$

C – analytická koncentrace látky. Zahrnuje tedy všechny formy, ve kterých se extrahovaná látka nachází, např. všechny formy komplexů kovu M v dané fázi.

V limitním případě, kdy se v obou fázích vyskytuje pouze jediná a tatáž chemická forma extrahované látky, pak přechází D na K_D .

3. Procento extrakce

$$E = \frac{100D}{D + \frac{V_{vod}}{V_{org}}}$$



Závislost procenta extrakce E na rozdělovacím poměru D .

Obecné poznámky k extrakci:

- Extrahovat se budou látky málo rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organické fázi
- Je-li rozpustnost rozpuštěné a potenciálně extrahované látky v organické fázi malá (např. jde o kovové nebo ve vodné fázi hydratované ionty), pak je nutné zpravidla nahradit hydratační obal obalem jiným, hydrofobnějším.
- Pokud jsou i nadále částice, které chceme převést extrakcí do organické fáze, nabité, je nutné je převést do neutrální formy. Zpravidla se tak děje převedením do neutrálního komplexu (chelátu nebo iontového asociátu)
- I tak je důležité, aby extrahovaná částice měla pokud možno co nejvíce hydrofobní charakter, tj. aby alespoň některá její část měla do značné míry organický charakter.

Více o extrakci anorganických sloučenin a prvků

1. *Extrakce prvků (pouze S, Se, halogeny, vzácné plyny)*

Pozn.

- K_D halogenů roste od $\text{Cl} \rightarrow \text{At}$ (např. I_2 nebo At_2 se benzenem extrahují kvantitativně)
- Rozdělení radonu

	K_D
n-hexan/voda	80
CHCl_3 /voda	56

2. Extrakce oxidů

	K_D
RuO_4	59
OsO_4	13

3. Extrakce kovalentních halogenidů

Extrahují se pouze halogenidy : Hg (II)

As(III), Sb(III), Bi(III)

Ge(IV), Sn(IV)

Pozn.

- extrakci nutno provádět z roztoků halogenovodíkových kyselin
- u Hg a Bi nesmí být překročena stechiometrická koncentrace X^- , neboť dochází ke vzniku komplexních aniontů HgX_4^{2-} , BiX_4^-

4. Extrakce heteropolykyselin Si(IV), P(V), As(V), V(V), Mo(VI), W(VI)

- Extrahují se do rozpouštědel, která ve své molekule obsahují kyslík (tj. ethery, ketony, aldehydy, estery).

5. Extrakce chelátů

Pojem chelátového efektu

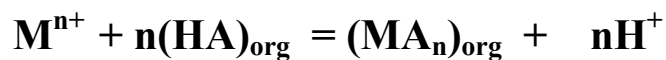
Rozdělení chelátotvorných činidel

Velikost cyklu	Skupina dvoudonorových činidel	Reaktivní skupina
	diethyldithiokarbaminany	$\text{S}=\text{C}-\text{S}^-$

	xanthogenany	$S=C-S^-$
	kyseliny dithiofosforečné	$S-P-S^-$
5	N-acyl hydroxylaminy	$O=C-N-O^-$
	N-nitroso- N-arylhydroxylaminy	$O=N-N-O^-$
	α -dioximy	$N=C-C=N^-$
	δ -hydroxychinoliny	$N=C-C-O^-$
	δ -merkaptochinoliny	$N=C-C-S^-$
	Diarylthiokarbazony	$N-N=N-S^-$
	o-dimerkaptobenzeny	$^-S-C=C-S^-$
6 6	β -diketony	$O=C-C=C-O^-$
	o-nitrosifenoly	$O=N-C=C-O^-$
	o-hydroxyloximy	$N=C-C=C-O^-$
Vícečlenné cykly	mono- a dialkylfosforečné kyseliny	$O=P-OH...O=P-O^-$
	<i>Skupina vícedonorových činidel</i>	
	pyridylazonaftoly	$N=C-N=N-C=C-O^-$
	bis- (salicyliden)ethylendiiminy	$^-O-C=C-N=C-C=N-C=C-O^-$
	deriváty ethylendiaminu	EDTA apod.
crowny		
kryptandy		

Teorie extrakce chelátů (směrnice analýza)

➤ *Vliv pH na extrakci chelátů*



$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_{org} \cdot [H^+]^n}{[M^{n+}] \cdot [HA]_{org}^n} = D \cdot \frac{[H^+]^n}{[HA]_{org}^n}$$

$$\Rightarrow \log D = \log K_{ex} + npH + n \log [HA]_{org} = \log \frac{EV}{V_{org}} - \log(100-E)$$

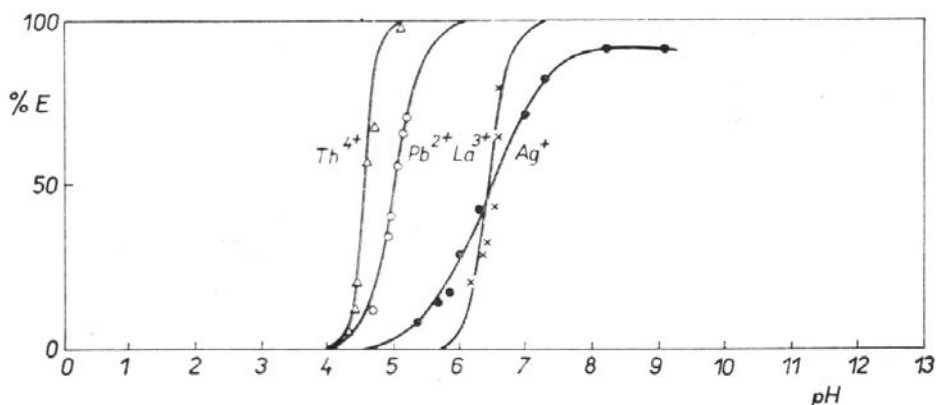
Pro $D=1$

$$-\log K_{ex}/n = pH_{1/2} + \log [HA]_{org}$$

$$-\log K_{ex}/n = (pH_{1/2})_{1,0}$$

$$-\log K_{ex}/n = pH_{1/2} + \frac{n+p}{n} \log [HA]_{org}$$

Poslední vztah platí pro tvorbu aditivního komplexu, tj. komplexu, kde je jeho součástí volné činidlo, které kation kovu vedle tvorby chelátového cyklu solvatuje.



Extrakce stříbra, olova, lanthanu a thoria 0,1 M roztokem 8-hydroxychinolinu v chloroformu.

	n = 1		n = 2		n = 3	
	E	D	E	D	E	D
pH _{1/2} - 1	9,1	0,1	1,0	0,01	0,1	0,001
pH _{1/2} - 0,05	24,1	0,32	9,1	0,1	3,1	0,032
pH _{1/2}	50,0	1,0	50,0	1,0	50,0	1,0
pH _{1/2} + 0,5	75,9	3,2	90,9	10	96,9	32
pH _{1/2} + 1	90,9	10	99,0	100	99,9	1000

Pozn. Procento extrakce dle tabulky lze dosáhnout tehdy, když:

- chelát kovu musí být velmi málo rozpustný ve vodě, aby hodnota rozdělovací konstanty $K_D(MA_n)$ byla dostatečně vysoká
- ve studované oblasti pH lze zanedbat tvorbu hydroxokomplexů či jiných ve vodě rozpustných komplexů

➤ *Vliv koncentrace organického činidla*

$$c_{HA} = [HA]_{org} + [HA] + [A^-] = [HA]_{org} \{1 + K_D[HA]^{-1} + K_D[HA]^{-1} \cdot K_a[H^+]^{-1}\}$$

tedy pro rovnovážnou koncentraci činidla v organické fázi platí:

$$[HA]_{org} = c_{HA} / \{1 + K_D[HA]^{-1} \cdot \{1 + K_a[H^+]^{-1}\}\}$$

Tuto hodnotu lze dosadit do vztahu pro K_{ex}/n

- K_D je rozdělovací konstanta extrakčního činidla HA

- K_a je jeho disociační konstanta

➤ *Vliv maskujících činidel*

Projevuje se v přítomnosti maskujících činidel H_bB , které vytvářejí se studovaným kovem neextrahovatelný komplex typu MB_n .

➤ *Vliv disociační konstanty a rozdělovací konstanty organického činidla*

$$-\log K_{ex}/n = pK_a + \log K_D(HA) - \frac{1}{n} \log \{ \beta_n K_D(MA_n) \} = (pH_{1/2})_{1,0}$$

$$\text{kde } \beta_n = \frac{[MA_n]}{[M^{n+}][A^-]^n}; \quad K_D(MA_n) = \frac{[MA_n]_{org}}{[MA_n]}$$

➤ *Vliv rozpustnosti chelátu*

Platí, že

- rozdělovací konstanta chelátu je přibližně rovna poměru rozpustnosti tohoto chelátu v organické a vodné fázi
- cheláty dobře rozpustné ve vodě (obsahují silně hydrofilní skupiny - OH, - COOH, - SO₃H, např. jde o šťavelany, vínany, komplexonáty) se málo rozpouštějí v organické fázi, a proto se málo extrahují
- cheláty rozpustné v obou fázích (acetylacetonát Zn, Co, Pb, vzácných zemin) se extrahují pouze částečně
- cheláty ve vodě prakticky nerozpustné se snadno extrahují do organické fáze téměř kvantitativně (acetylacetonát Al, Ga, In a Fe(III))

➤ *Vliv organického rozpouštědla*

Platí, že, organické rozpouštědlo ovlivňuje

- rozdělovací konstantu jak činidla, tak i kovového chelátu. Dá se říci, že čím větší je rozpustnost činidla v daném rozpouštědle, tím je i větší rozpustnost chelátů
- používají-li se k extrakci rozpouštědla s vyšší permitivitou (ketony, alkoholy, trilalkylfosfáty), pak toto rozpouštědlo může nahrazovat molekuly koordinačně vázané vody v chelátu a vzniklý komplex se extrahuje podstatně lépe.
- pro zvýšení procenta extrakce se často užívají směsi rozpouštědel
Př. extrakce U(VI) – jde o synergické působení

<i>extrakční směs</i>	D_U
0,02 M 2-thenoyltrifluoroaceton/ cyklohexan	0,063
0,02M tri(n-butyl)fosfinoxid /cyklohexan	35,5
0,01 M 2-thenoyltrifluoroaceton + 0,01 M tri(n-butyl)fosfinoxid/ cyklohexan	1000

➤ *Vliv stability chelátu*

Platí (ze vztahu uvedeného dříve), že s rostoucí β_n roste i K_{ex} a extrakce může probíhat z kyselějších roztoků.

➤ *Vliv koncentrace kovu*

Většinou nezávisí D_M na koncentraci kovu při koncentracích $< 10^{-3}$ M, s výjimkou snadno hydrolyzovatelných prvků

Při vyšších koncentracích kovu se extrakce obvykle zhoršuje:

- dochází ke změně iontové síly vodné fáze
- ve vodné fázi se tvoří polymery
- snižuje se rovnovážná koncentrace organického činidla vlivem jeho spotřebování na tvorbu komplexu
- je omezena rozpustnost chelátu v použitém rozpouštědle

➤ *Vliv teploty*

Extrakce se většinou provádějí při pokojové teplotě, a proto byl vliv teploty málo sledován.

➤ *Vliv kinetických faktorů*

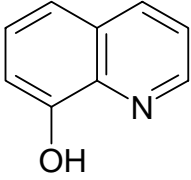
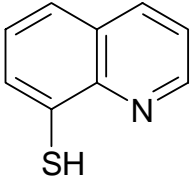
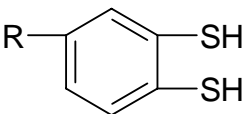
Uvedené vztahy platí pro rovnovážné systémy. Rychlost dosažení extrakční rovnováhy závisí na:

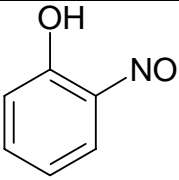
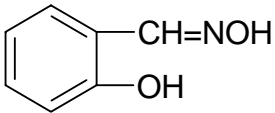
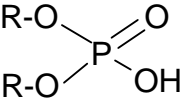
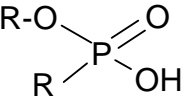
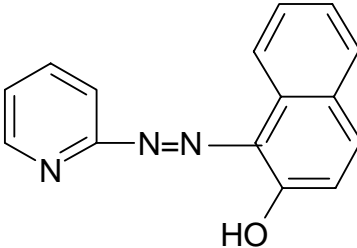
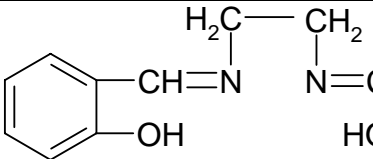
- rychlosti tvorby extrahovatelných chelátů
- rychlosti přenosu těchto chelátů z jedné fáze do druhé

⇒ při extrakci je velmi důležité znát dobu nutnou k ustavení rovnováhy

PŘEHLED NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH EXTRAČNÍCH CHELÁTOTVORNÝCH ČINIDEL

EXTRAČNÍ ČINIDLO	OBECNÝ VZOREC ČINIDLA	TYPICKÝ ZÁSTUPCE	EXTRAKCE KOVŮ
Dithiokarbamidany	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$	Diethyldithiokarbamidany sodný nebo diethylamonný	téměř všechny
Xantothienany	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$	Ethylxanthogenan draselný	As, Bi, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sb, Tl, U, V
Dithiofosfáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \quad \text{SH} \\ \backslash \quad / \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}-\text{O} \quad \text{S} \end{array}$	kyseliny diethyl-dithiofosforečná a dibutyl-dithiofosforečná	Ag, As, Fe(III), Cd, Cu, Hg, In, Pb, Pd, Sb, Se, Te, Sn, Tl
N-acylhydroxylaminy	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{HN}-\text{OH} \end{array}$	kyselina benzhydroxamová (R=Ph) N-benzoyl-N-fenylhydroxylamin N-furoyl-N-fenylhydroxylamin Amonná sůl N-nitroso-N-fenylhydroxylaminu (kupferon)	Co, Cu, Ni, Mo, U, V, Th téměř vše Mo, Nb, Ta téměř vše

α -dioximy	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$	Dimethylglyoxim (diacetyldioxim) α -benzyldioxim α -furyldioxim	Ni, Cu, Pd Ni, Pd Cu, Co(II), Ni, Pd, Re
8-hydroxy- chinolináty		8-hydroxychinolin (oxin) 2-methyl-8-hydroxy- chinolin (8-hydroxychinaldin)	téměř vše
8-merkapt- chinolináty		8-merkaptochinolin (thiooxin)	kovy afinní k síře
Diaryldithio- karbazonáty	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{NH}-\text{NHR} \end{array} \\ \text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{N}-\text{NHR} \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: right;">ketoform enolform</p>	Difenylthiokarbazon (dithizon) di-(β -naftyl)thio- karbazon	
o-dimerkapt- benzenáty		toluen-3,4-dithiol	
β -diketonáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	acetylaceton benzoylaceton dibenzoylmetan 2-thenoyl- trifluoroaceton 1-fenyl-3-methyl-4- benzoyl-5-pyrazolon	

o-nitroso-fenoláty		o-nitrosofenol 1-nitroso-2-naftol 2-nitroso-1-naftol	
o-hydroxyl-oximy		Salicylaldoxim α -benzoinoxim (kupron)	
mono – a dialkylfosfáty		kyseliny di(n-butyl)-fosforečná mono – a di-(2-ethylhexyl)-fosforečná	
alkyl- a arylfosfonáty		kyseliny 2-ethylhexylfenylfosfonová 1-methylheptylfenylfosfonová	
pyridylazo-naftoláty		1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN) 1-(2-pyridylazo)-2-resorcin (PAR)	
bis(salicyliden)-ethylendiiminy			
crowny			
cryptandy			

EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ

- *Ve vodné fázi probíhají homogenní reakce spojené s tvorbou molekulárních částic obsahujících kov*
- **Tato částice vzniká asociací iontů**
- **Podmínku je, aby tato částice měla alespoň zčásti hydrofobní charakter a byla objemná**
- **Toho se docílí převedením kovu do formy zpravidla organického iontu, který je málo hydratován**
- **Asociát (nejčastěji iontový pár) je proto málo rozpustný ve vodě a extrahuje se do organické fáze, která má menší permitivitu**

E)TVORBA A EXTRAKCE IONTOVÝCH PÁRŮ

- *kontaktní iontové páry (outer sphere associate), které jsou solvatovány periferně*
- *iontové páry oddělené rozpouštědlem (inner sphere associate), které vznikají sblížením částic, jejichž původní solvatační obálka se nenarušuje*
- **asociace je tím intenzivnější, čím nižší je vzdálenost obou iontů menší a čím je náboj těchto iontů větší (Bjerrumova teorie tvorby iontových párů) ⇒ extrakce těchto iontových párů bude relativně malá, neboť tyto ionty jsou schopny silné elektrostatické interakce s molekulami vody**



- **asociace velkých nehydratovaných a jednomocných iontů je důsledkem vnitřní struktury vody (tvoří se dočasné struktury se sedmi molekulami vody) ⇒ extrakce těchto iontových párů bude převažovat**
- **koncentrace iontových párů v samotné vodné fázi bývá zpravidla malá (až nezjistitelná), protože tendence struktury vody donutit ionty, aby se spárovaly je malá (jednotlivé ionty jsou hydratovány)**

- je-li vodná fáze uvedena do styku s organickou fází, většina doposud utvořených párů do ní přejde. Tím se poruší rovnováha - tvoří se další iontové páry, které se extrahují
- po extrakci tento iontový pár existuje v organické fázi dále jako pár (v rozpouštědlech s nízkou permitivitou) **anebo může v polárních rozpouštědlech zčásti disociovat** (paradoxním případem je, že ani v jedné fázi nelze prokázat existenci iontového páru)

ROZDĚLENÍ IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ

A. Prosté iontové asociáty (kovový kation reaguje s anionty)

- anorganické anionty
- tetrafenylboritan
- dipikrylamin
- alkylfenoláty, mastné kyseliny, perfluorované deriváty, sulfonované deriváty

B. Složité iontové asociáty

a) iontová asociace + prostá koordinace (iontové asociáty organického činidla s jednoduchými koordinačními sloučeninami)

1. Kov v kationtové formě

- organické neutrální látky obsahující fosfor, síru nebo dusík (např. alkyfosfáty, fosfinoxydy apod.)
- kyslíkatá rozpouštědla (alkoholy, ketony, estery, ethery)

2. Kov v aniontové formě

- v kyslíkatých aniontech – MnO_4^-
- v halogenidech – FeCl_4^-
- v thiokyanátech – $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$
- ostatní

Jako partner pro tvorbu páru s uvedenými anionty se hodí kationty:

- hydroxoniové nebo oxoniové (kyslíkatá rozpouštědla)
- amonné, amoniové
- arsoniové, stiboniové, fosfoniové

- sulfoniové
- tetrazoliové
- jiné

b) ionová asociace + chelatace

1. kationtové cheláty

- fenanthroliny a polypyridyly
- sloučeniny se dvěma fosforyly

2. aniontové cheláty (sulfonované, ostatní)

Poznámka:

- Interakce iontů často vede ke srážení (např. jsou známy dipikrylamináty mnoha kovů). Nahrazení srážecích postupů extrakcí znamená často vyšší selektivitu.

Např.

- srážení dipikrylaminem neumožňuje rozdělit od sebe cesium a draslík
 - při extrakci dipikrylaminem v nitrobenzenu lze od sebe oddělit od sebe dokonce cesium a rubidium
 - nadbytek organického činidla přejde zpravidla do organické fáze a neruší tak proto analýzu vodné fáze
 - vznik iontových asociátů a následná extrakce probíhají při nízkých koncentracích kovů „kvantitativněji“ než při srážení
 - při extrakci je menší pravděpodobnost okluze a spolusrážení
 - možnost vícestupňového dělení (extrakční chromatografie)
-

TEORIE EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ

➤ *Vliv velikosti iontu*

Lze očekávat, že ion se bude extrahovat ve formě iontového páru tím ochotněji, čím bude

- jeho náboj nižší
- jeho poloměr větší

Př. A) Extrakce chromu tetrafenylarsoniem $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$

<i>Anion chromu</i>	<i>% extrakce</i>
CrO_4^{2-}	2
Cr_2O_7^-	98

B) Extrakce aniontů fuchsinem do chloroformu roste v pořadí



➤ *Vliv náboje iontu*

Vícemocné ionty se extrahují zpravidla méně

Př. Extrakce kovů tetrafenylarsoniem $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$

<i>Náboj iontu</i>	<i>Příklad iontu</i>	<i>Relativní % extrakce</i>
-1	AuCl_4^- , TlCl_4^- , FeCl_4^- ClO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^-	velmi dobrá velmi dobrá
-2 a vyšší	CoCl_2^{2-} , ZnCl_4^- , HgCl_4^- SO_4^{2-} , PO_4^{3-}	slabá extrakce neextrahují se

Vliv poměru nábojů obou iontů: nejlépe se extrahují částice, které jsou tvořeny kationty a anionty o stejném náboji

Extrakce částice (T^+ , Z^-) je spojena s interakcí 2 iontů. K extrakci částice (T_3^+ , Z^{3-}) se musí spojit 4 ionty (méně pravděpodobné)

➤ *Vliv struktury činidla*

Je značně diskutabilní a jen v některých případech či souvislostech se dá vysvětlit.

➤ *Vliv rozpouštědla*

Polárnější rozpouštědla (alkoholy, nitrobenzen, nitromethan, β -dichlordiethylether) působí na extrakci iontových párů příznivě.

Extrakční schopnost neutrálních organofosforových činidel a primárních, sekundárních a terciárních aminů je tím vyšší, čím má rozpouštědlo méně kyselé vlastnosti:

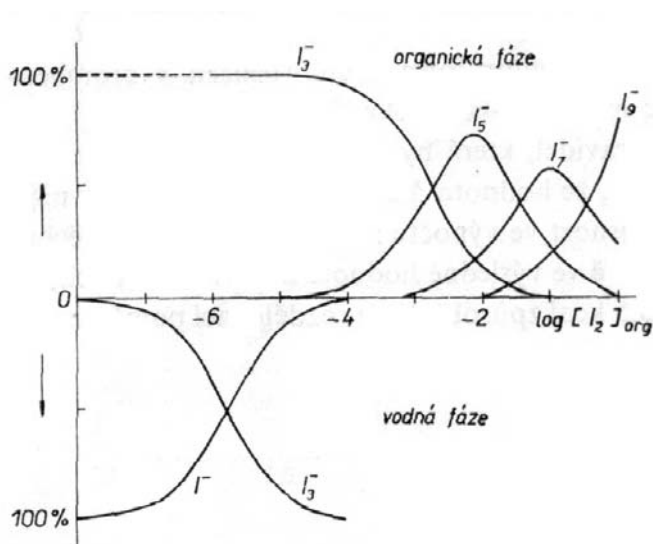
$CHCl_3 \ll$ chlorbenzen < brombenzen < benzen <
< toluen < p-kresol < mesitylen < n – dekan

EXTRAKCE JEDNODUCHÝCH IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ

Polyhalidy (*vhodné pro extrakci alkalických kovů*)

- extrakci je možno provádět pro $\text{pH} < 4$ (při vyšším pH nastává rozklad polyhalidů)
- vadí přítomnost oxidujících nebo redukujících látek
- při užití v technologii způsobuje jod korozi nerezové oceli

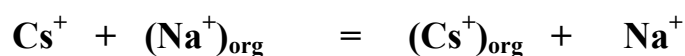
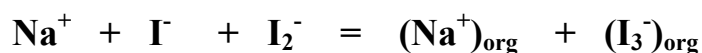
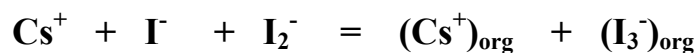
Např. extrakce alkalických kovů a alkalických zemin I_3^- nitrobenzenem (v něm je iontový pár zcela disociován)



Extrahovatelnost alkalických kovů: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$
Extrahovatelnost alkalických zemin: $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$

Použití:

- izolace cesia (zvláště pak ^{137}Cs)
- dělení alkalických kovů a alkalických zemin od sebe



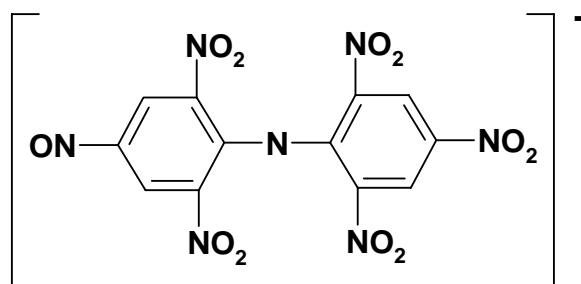
- vhodné pro extrakci těžkých alkalických kovů
- amminokomplexů typu $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

- extrakce se provádí do nitrobenzenu, hexonu, octanu amylnatého, částečně i do benzenu
- nevýhodou je malá rozpustnost tetrafenylboritanů těžkých alkalických kovů v rozpouštědlech, vysoká cena činidla
- s rostoucím pH roste i extrakce kovů, pro pH > 7 až 9 již extrakce neroste

Použití:

- extrakce Cs (zvláště pak pro substechiomrickou separaci)
- zjišťování stupně vyhoření jaderného paliva na základě obsahu ^{137}Cs
- izolace francie
- použití činidla v membránách iontově selektivních elektrod

Dipikrylaminy (hexanitrodifenylaminany) - DPA



- extrahují kovy podobně jako tetrafenylboritany
- výhodou je vyšší extrahovatelnost příslušných solí nitrobenzenem
- vyšší chemická stabilita činidla
- relativně nízká cena
- zbarvení aniontu umožňuje spektrofotometrická stanovení
- v organické fázi dochází k disociaci (tj. existují v ní např. CsDPA , CaDPA^+ , Ca(DPA)_2)

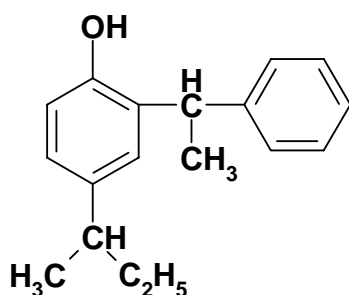
Použití:

- izolace ^{137}Cs
- dělení cesia a rubidia
- substechiomrická izolace ^{137}Cs
- dělení francie a draslíku

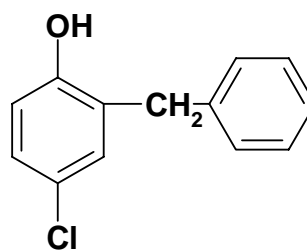
- při extrakci Cs v přítomnost dibenzo-18-crownu-6 vytváří cyklický polyether sendvičový obal iontů cesia, čímž brání jeho hydrataci. Pak lze extrahovat Cs i do nepolárního rozpouštědla
- použití činidla i jako srážedla pro izolaci draslíku z mořské vody

Fenoly

- pro extrakce těžkých alkalických kovů používají se složité deriváty fenolu

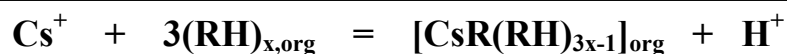


BAMBP



Santophen-1

- charakteristický je růst rozdělovacích poměrů kovů až do pH = 13,5
- charakteristický děj (doprovázený další solvatací molekulami fenolu)



- možnost použití málo polárních rozpouštědel
- vyšší separační faktory pro jednotlivé alkalické kovy

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} \quad \alpha - \text{separační faktor}$$

Př. *Extrakce alkalických kovů 1 M BAMBP v diisopropylbenzenu*

dělené kovy	α
Cs od Rb	20
Cs od K	300
Cs od Na	9 000
Cs od Li	25 000

snadná reextrahovatelnost alkalických kovů (i působením CO₂)

E. Kyselina dinonylnaftalensulfonová - DNS

dodává se jako 48% ní roztok směsi izomerů v n-heptanu
je málo rozpustná ve vodě, dobře v organických rozpouštědlech
v málo polárních rozpouštědlech nasycených vodou tvoří micely
používá se také jako inhibitor koroze
má dobré extrakční vlastnosti



je povrchově aktivní látkou (nebezpečí tvorby emulzí při extrakci)
DNS neextrahuje anionty
v organické fázi však může vázat až 8 molekul vody na 1 sulfoskupinu
extrahuje nejen jednoduché kationty, nýbrž i komplexní kationty

Použití:

- extrakce ¹³⁷Cs hexonem
- extrakce ⁷Be n-heptanem
- separace rhodia od iridia, platiny, palladia a stříbra

Karbonové kyseliny, R-COOH (mastné a naftenové kyseliny)

- používají se od 60. let
- nízká cena
- vysoká mísitelnost s většinou organických rozpouštědel
- relativní chemická stabilita
- vysoká reprodukovatelnost extrakce
- nevýhodou jsou nízké rozdělovací konstanty kyselin, pomalá kinetika a spoluextrakce některých kovů
- kovy se extrahují ve formě kationtů (anionty se zpravidla neextrahují)
- extrahovatelnost kovů je tím vyšší, čím je kov méně zásaditý, tj. čím nižší je pH jeho srážení

- extrakce vesměs roste s růstem pH
- kovy přecházejí do organické fáze ve formě solí kyselin, které nejsou disociovány a jsou zpravidla solvatovány dalšími molekulami činidla



- rozdělovací konstanta činidla závisí na koncentraci
- některých případech nelze vyloučit ani tvorbu (účast obou kyslíků karboxylové skupiny)

koncentrace činidla (M)	K_D
0,0035	6,4
6,45	71,8

Průmyslově vyráběné mastné kyseliny

směs $C_7 - C_9$

vzniká oxidací parafinu kyslíkem, používá se jako plastifikátory, mycí prostředky, flotační kolektory apod.

$M_{r, stř} = 139-143$, $b.v. = 236-240^\circ C$ hustota = $0,915-0,917 \text{ g.cm}^{-3}$

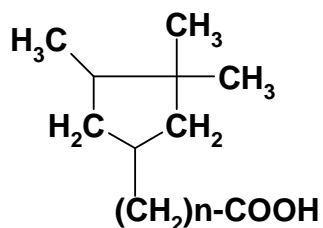
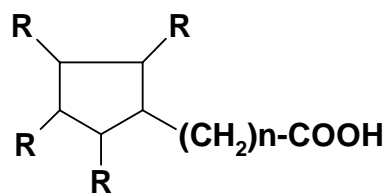
Rozdělovací konstanta činidla mezi kerosen a vodu

Použití:

- separace Zr a Nb
- separace lanthanoidů
- extrakce Cs, U, Th aj.
- obchodní preparáty Versatic (směs terciárních mono-karbonových kyselin) vznikají působením CO a vody na olefiny
Versatic 9 – $(R)(CH_3)_2COOH$;
Versatic 911 – $(R_1)(R_2)(CH_3)COOH$

Naftenové kyseliny

Jde o deriváty cykloparafinů:



$M_{r,\text{stř}} = 170\text{-}340$, pro extrakce cca 200 , hustota $0,98 = \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,

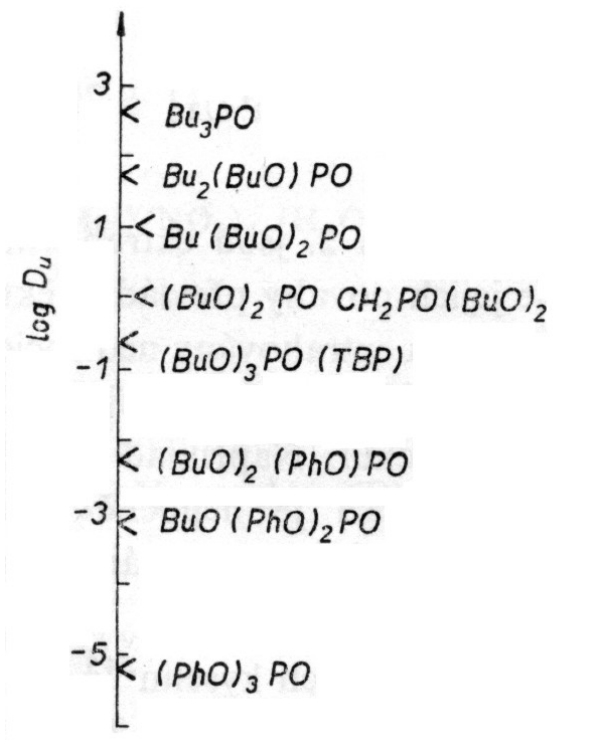
- velmi nízká cena
- používají se v koncentraci 0,3 – 1 M v kerosenu, často tvoří dimery
- kyseliny s vyšším počtem atomů C mohou obsahovat i dvojitě naftenové kruhy
- vznikají oxidací nafty nebo petrolejových olejů

EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ S NEUTRÁLNÍMI ORGANOFOSFOROVÝMI ČINIDLY

PR_3	trialkylfosfin	$\text{R}_3\text{P}=\text{O}$	trialkylfosfinoxid
$\text{PR}_2(\text{OR})$	dialkylalkoxyfosfin	$(\text{RO})\text{R}_2\text{P}=\text{O}$	alkylester kyseliny dialkyfosfinové
$\text{PR}(\text{OR})_2$	alkyldialkoxifosfin	$(\text{RO})_2\text{RP}=\text{O}$	dialkylester kyseliny alkylfosfonové
$\text{P}(\text{OR})_3$	(trialkylfosfit)	$(\text{RO})_3\text{P}=\text{O}$	trialkylester kyseliny fosforečné

alkyl může být i aryl

➤ *Vliv uspořádání molekuly činidla na extrahovatelnost*



➤ *Mechanismus extrakce kyselin a kovů*

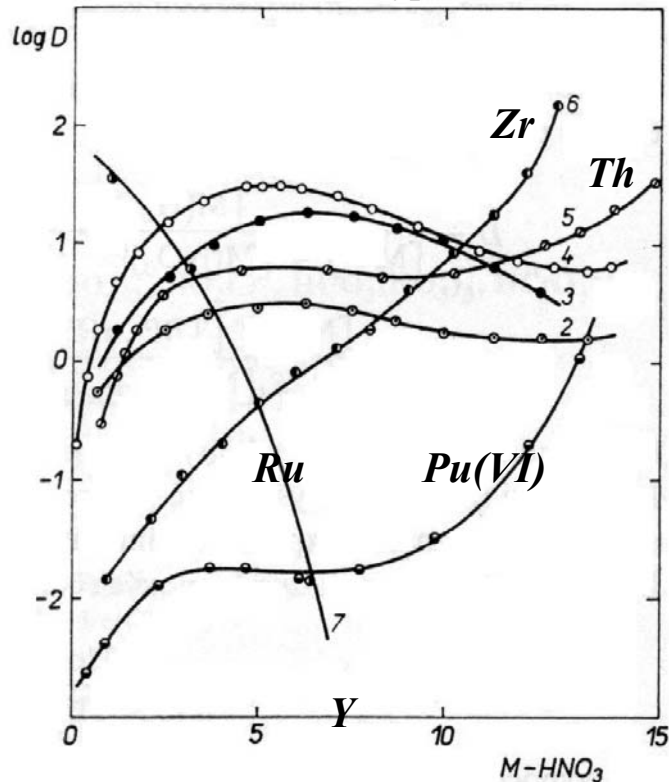
Typ vazby:

čínidlo je vázáno na kov vazbou $-P \rightarrow M$ nebo $-P=O \rightarrow M$

čínidlo je vázáno vodíkovým můstkem $-P=O \rightarrow H$

vazba na molekulu vody	$R_3P=O \rightarrow H.OH$
vazba na H-atom v nedisociované kyselině	$R_3P=O \rightarrow HO.NO$
vazba na hydroxoniový ion	$R_3P=O \rightarrow H.OH_2^+$

- může docházet ke kombinacím typů vazeb



➤ *Vliv koncentrace činidla a kyseliny*



směrníková analýza

➤ *Extrakce vody do organické fáze*

Molekuly vody se zpravidla účastní extrakčního procesu ⇒ molekuly vody jsou zabudovány do komplexu.

Např. samotný TBP tvoří s vodou silně exotermní reakcí sloučeninu

TBP.H₂O

Ve TBP nasyceném vodou je její

koncentrace cca 3,5 M

➤ *Vysolování*

**Rozdělovací poměr extrahovaného iontového asociátu lze zvýšit
přídavkem elektrolytu (vysolovacího činidla)**

Pravidla pro vysolování:

- vysolovací činidlo se musí samo minimálně extrahovat
- má zvyšovat koncentraci komplexujícího aniontu
- má vázat co největší počet molekul vody a tím snižovat permitivitu vodné fáze

➤ *Vliv rozpouštědla na extrakční proces*

- kapalná extrakční činidla (např. TBP) lze použít i ve funkci rozpouštědla
- zpravidla se však ředí vhodným organickým rozpouštědlem (snížení viskozity a zvětšení rozdílu hustot mezi oběma fázemi)
- běžně užívaná rozpouštědla jsou

1. alifatické uhlovodíky
2. aromatické uhlovodíky
3. substituované alifatické a aromatické uhlovodíky (mimo 4)
4. chloroform, bromoform

➤ *Extrakce TBP*

Patří mezi nejvýznamnější extrakční činidla tohoto typu.

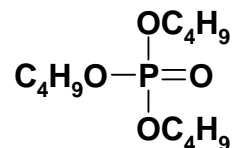
průzračná viskózní kapalina

$\rho = 0,9766 \text{ g.cm}^{-3}$

b.t. -80°C

b.v. $289^\circ\text{C} / 760 \text{ torr}$, rozkládá se

rozpustnost vody do 7 %



- obchodní preparát obsahuje příměs DBP – musí se čistit
- má sklon tvořit emulze – nutná vhodná volba podmínek pro extrakci (přídavek jiného rozpouštědla, neutrální soli apod.)
- nejdůležitější schopností TPB je schopnost extrahovat $\text{M}^{\text{VI}+}$, zejména uran
- extrahovatelnost solí uranylu klesá v řadě:
- (např. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$)



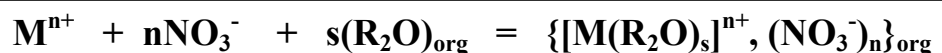
Ostatní neutrální organofosforová činidla:

tri-amylfosfát	di-n-butylester kyseliny n-butylfosfinové
tri-(2-ethylhexyl)fosfát	tri-n-butylfosfinoxid (TBPO) tri-n-oktylfosfinsulfid
di-(isoamyl) ester kyseliny methylfosfonové	tri-n-oktylfosfinoxid (TOPO)
di(n-butyl)ester kyseliny n-butylfosfonové	tri-isooktylthiofosfát

EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ S KYSLÍKATÝMI ROZPOUŠTĚDLY

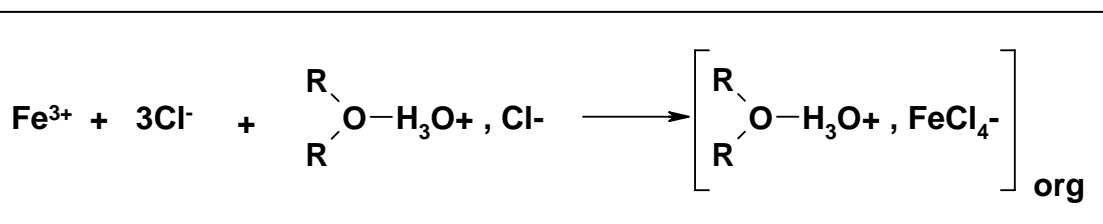
Mechanismus extrakce kovů

- molekuly rozpouštědla solvatují přímo kation kovu, který s vhodným anionem (nejčastěji dusičnanem) přechází do organické fáze



Použití: extrakce čtyřmocných kovů - Ce, Zr, Hf, Th
extrakce šestimocných kovů - U, Np, Pu, Am

- molekuly rozpouštědla solvatují hydroxoniový kation, který vytváří extrahovatelný iontový asociát s komplexním anionem kovu (týká se především halogenodových a thiokyanátových komplexů dvou- a trojmocných kovů)

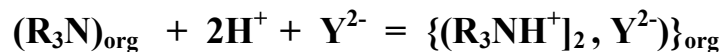
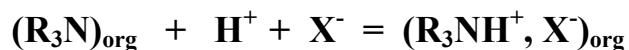


V obou případech vznikající iontové asociáty mohou být solvatovány molekulami vody

EXTRAKCE AMINY

1. Extrakce kyselin

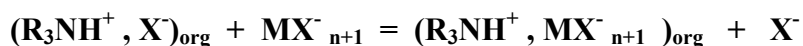
např.



2. Extrakce kovů

Aminy samy nejsou schopny extrakce, vždy musíme použít jeho sůl
– proto se někdy užívá pojem „kapalný ionex“

Kov se extrahuje vždy ve formě aniontového komplexu



3. OSTATNÍ ČINIDLA POSKYTUJÍCÍ VELKÉ ORGANICKÉ KATIONTY

➤ Chlorid tetrafenylarsonia $[Ph_4As^+, Cl^-] \cdot 4H_2O$

Použití:

a) extrakce velkých kyslíkatých anorganických aniontů



b) extrakce velkých halogenidových komplexních aniontů

fluoridy	BF_4^-, TaF_6^-
chloridy	$AuCl_4^-, GaCl_4^-, TlCl_4^-, OsCl_6^{2-}, PtCl_6^{2-}, PdCl_6^{2-}$
jodidy	$BiI_4^-, SbI_4^-, CdI_4^{2-}$
thiokyanáty	$Fe(SCN)_4^-, Co(SCN)_4^{2-}, Cu(SCN)_4^{2-}$
kyanidy	$Fe(CN)_6^{3-}$
kyanáty	$Co(OCN)_4^{2-}$

Podobná extrakční činidla:

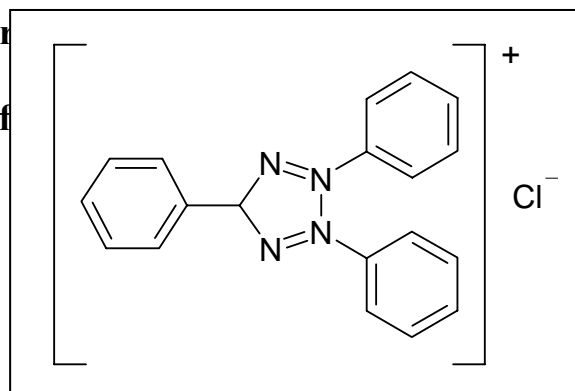
chlorid tetrafenylstibonia $[Ph_4Sb^+, Cl^-]$

chlorid tetrafenylfosfonia $[Ph_4P^+, Cl^-]$

chlorid trifenylsulfonia $[\text{Ph}_3\text{S}^+, \text{Cl}^-]$
 chlorid trifenylselenonia $[\text{Ph}_3\text{Se}^+, \text{Cl}^-]$

kationty ferr

chlorid tetraf



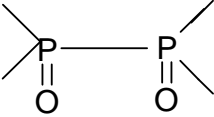
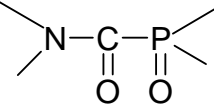
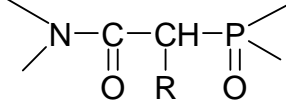
EXTRAKCE ZA TVORBY KATIONTOVÝCH CHELÁTŮ

Do organické fáze přecházejí iontové páry typu



Rozdělení chelátotvorných činidel:

dusíkatá	1,10-fenanthrolin 2,9-dimethyl-1,10-fenanthrolin (neokuproin) 2,9-dimethyl-4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin (bathokuproin) 4,7-difenyl-1,10-fenanthrolin (bathofenanthrolin) dipyridyl ethylendiamin triethyltetraamin	
dvoudonorová organofosforová činidla	difosfinylalkany	
	difosforečnany	

	hypofosforečnany	
	karamylfosfonáty	
	karbamylalkylfosfonáty	
Jiné neutrální ligandy		<p>pyridin</p> <p>deriváty fosfanu, arsanu, stibanu</p> <p>aminoxidy</p> <p>fosfanoxidy</p> <p>arsanoxidy</p> <p>karbonylové sloučeniny</p> <p>sulfoxidy</p>

EXTRAKCE SMĚSÍ ORGANICKÝCH ČINIDEL

Obvyklý případ při extrakci směsí rozpouštědel:

$$D_{tot} = \sum_{n=1} D_n$$

Méně obvyklý případ při extrakci směsí rozpouštědel:

$$D_{tot} > \sum_{n=1} D_n$$

synergismus

$$D_{tot} < \sum_{n=1} D_n$$

antergismus (antagonismus)

A. Systémy se zachováním typu vazby

- použití směsi dvou rozpouštědel
- použití dvou jednodonorových ligandů
- použití směsi dvou chelátotvorných činidel
- použití směsi dvou kovových iontů

B. Systémy, v nichž vznikají částice zahrnující koordinační a chelátovou vazbu

- jednodonorové činidlo vytěsňuje vodu
- jednodonorové činidlo vytěsňuje chelátotvorné činidlo

C. Systémy, v nichž vznikají částice zahrnující chelátovou vazbu a iontovou asociaci

D. Systémy, v nichž se jedno činidlo neváže s kovem

SUBSTECHEIOMETRICKÁ SEPARACE

Běžný typ kvantitativní separace prvku:

použití nadbytečného množství komplexotvorného činidla

Lze však užít (v aktivační analýze) pro kvantitativní stanovení prvků v malých množstvích i menšího - substechiometrického množství činidla (tj. menšího než odpovídá stechiometrii separace) .

Aktivační analýza :

RADIOCHEMICKÁ PŘÍPRAVA RŮZNÝCH NUKLIDŮ, NEJČASTĚJI REAKCÍ (n, γ)

- vzniká směs radionuklidů
- nutno je oddělit v radiochemicky čisté formě
- separace se zpravidla provádí po přidání neaktivního nosiče vybraného prvku (izotopické zředění)
- provede se separace tohoto vybraného prvku (nemusí být kvantitativní)
- pro celkovou aktivitu A radionuklidu, který vznikl při ozařování platí

$$A = a \frac{x}{m}$$

A – celková aktivita vzniklá při ozařování

a - aktivita vyizolované části

x – váhové množství přidaného nosiče

m – hmotnost vyizolovaného nosiče

Pro ozařování standardu platí stejný vztah:

$$A_s = a_s \frac{x_s}{m_s}$$

Aktivity stanoveného prvku v analyzovaném prvku A a ve standardu A_s jsou přímo úměrné množstvím stanoveného prvku:

$$y = y_s \frac{A}{A_s}$$

Lze zjednodušit, splníme-li dvě podmínky:

1. k analyzovanému vzorku i ke standardu přidáme po ozáření a rozpuštění přesně stejná váhová množství neaktivního izotopického nosiče ($x = x_s$)
2. z roztoku analyzovaného vzorku a ze standardu vyizolujeme pro měření aktivity libovolná, avšak přesně stejná váhová množství stanovovaného prvku ($m = m_s$). Pak platí:

$$y = y_s \frac{a}{a_s}$$

Zde se využívá substechiometrického principu separace, nejčastěji extrakce.

IZOTOPICKÉ ZŘEĐOVÁNÍ (1932)

Stanovení prvku je založeno na sledování změny specifické aktivity, způsobené smíšením radioaktivního a neradioaktivního nuklidu stanovovaného prvku

1. Přímé izotopické zředování

- k neaktivnímu stanovovanému prvku (y), přidáme k němu známé množství radionuklidu (y_s) a z poklesu specifické aktivity lze vypočítat obsah stanovovaného prvku

2. Obrácené izotopické zředování

- stanovení obsahu izotopického (neradioaktivního) nosiče v roztoku radionuklidu příslušného prvku

$$y = y_s \left(\frac{S_s}{S} - 1 \right)$$

Specifická aktivita: aktivita vztažená na jednotku hmotnosti: $S = \frac{a}{m}$

Oddělíme-li z roztoku původní specifické aktivity $S_s = a_s/m_s$ a z roztoku vzniklého izotopickým zředěním ($S = a/m$) vždy přesně stejná množství stanovovaného prvku (např. substechiometricky, $m_s = m$), pak pro jeho obsah (y) v analyzovaném vzorku platí

$$y = y_s \left(\frac{a_s}{a} - 1 \right)$$

Použití: analýza stop prvků