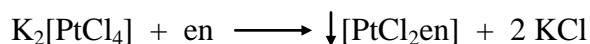
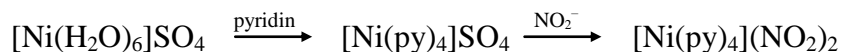
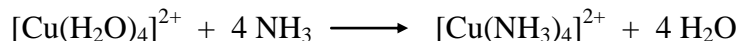


# METODY PŘÍPRAVY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN

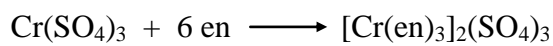
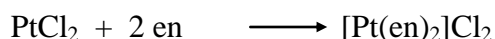
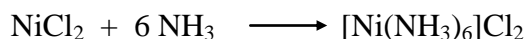
## 1. Substituční reakce probíhají ve vodném roztoku



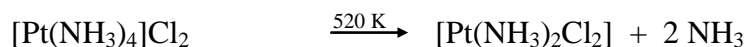
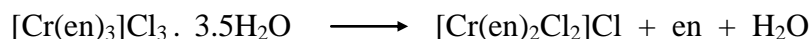
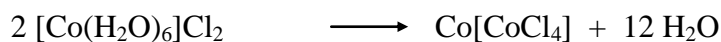
## 2. Substituční reakce probíhající v nevodných rozpouštědlech



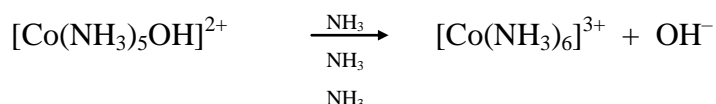
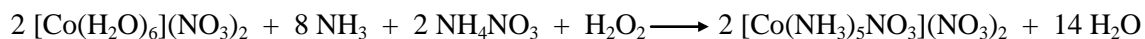
## 3. Přímá reakce mezi solí a kapalným ligandem



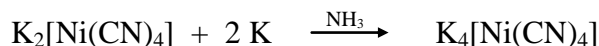
## 4. Tepelný rozklad komplexů



## 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

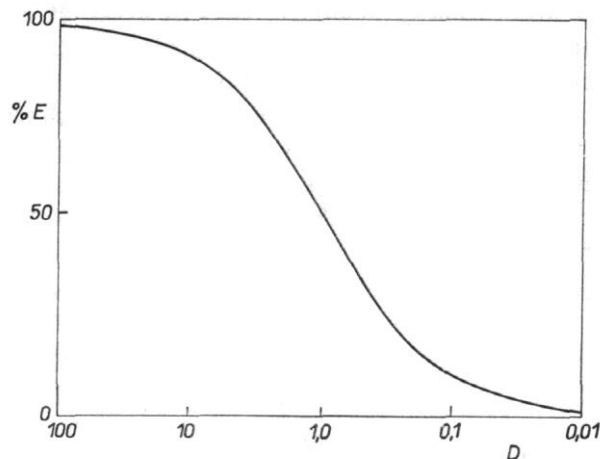
$$D = \frac{c_{B,org}}{c_{B,vod}}$$

**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

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



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 Cl→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*

	$K_D$
$\text{RuO}_4$	59
$\text{OsO}_4$	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  $\text{X}^-$ , neboť dochází ke vzniku komplexních aniontů  $\text{HgX}_4^{2-}$ ,  $\text{BiX}_4^-$

## 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

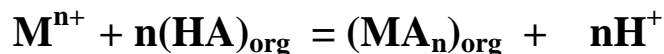
### Pojem chelátového efektu

#### Rozdělení chelátotvorných činidel

Velikost cyklu	Skupina dvoudonorových činidel	Reaktivní skupina
4	diethyldithiokarbaminany	$S=C-S^-$
	xanthogenany	$S=C-S^-$
	kyseliny dithiofosforečné	$S-P-S^-$
5	N-acyl hydroxylaminy	$O=C-N-O^-$
	N-nitroso-N-arylhydroxylaminy	$O=N-N-O^-$
	$\alpha$ -dioximy	$N=C-C=N^-$
	8-hydroxychinoliny	$N=C-C-O^-$
	8-merkaptochinoliny	$N=C-C-S^-$
	Diarylthiokarbazony	$N=N=N-S^-$
	o-dimerkaptobenzeny	$S-C=C-S^-$
6	$\beta$ -diketony	$O=C-C=C-O^-$
	o-nitrosofenoly	$O=N-C=C-O^-$
	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*



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

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

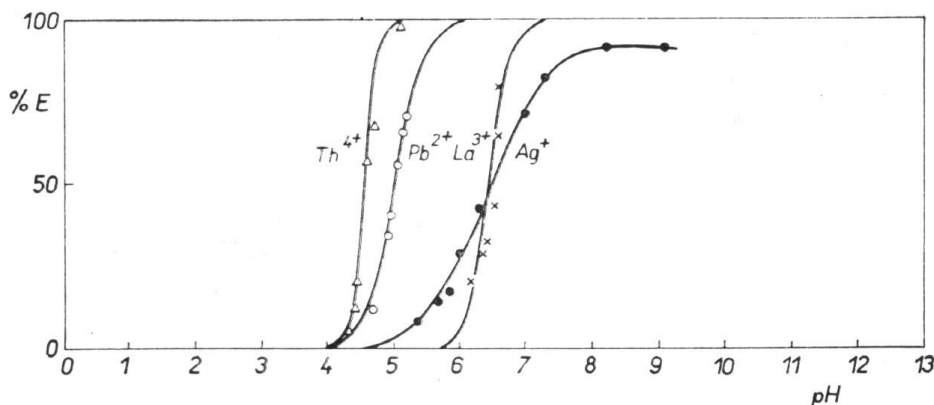
Pro  $D=1$

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

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

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

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
$\text{pH}_{1/2} - 1$	9,1	0,1	1,0	0,01	0,1	0,001
$\text{pH}_{1/2} - 0,05$	24,1	0,32	9,1	0,1	3,1	0,032
$\text{pH}_{1/2}$	50,0	1,0	50,0	1,0	50,0	1,0
$\text{pH}_{1/2} + 0,5$	75,9	3,2	90,9	10	96,9	32
$\text{pH}_{1/2} + 1$	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  $K_D(\text{MA}_n)$  byla dostatečně vysoká
- ve studované oblasti pH lze zanedbat tvorbu hydroxokomplexů či jiných ve vodě rozpustných komplexů

➤ *Vliv koncentrace organického činidla*

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

tedy pro rovnovážnou koncentraci činidla v organické fázi platí:

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

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

- $K_D$  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, - SO<sub>3</sub>H, 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  $\beta_n$  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*

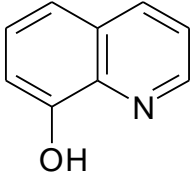
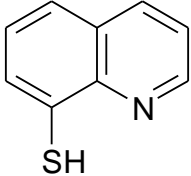
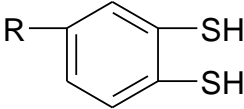
Uvedené vztahy platí pro rovnovážné systémy. Rychlost dosažení extrakční rovnováhy závisí na:

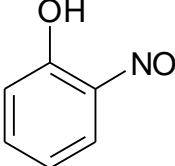
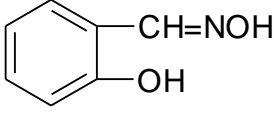
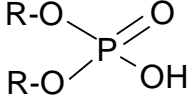
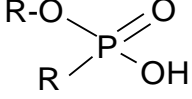
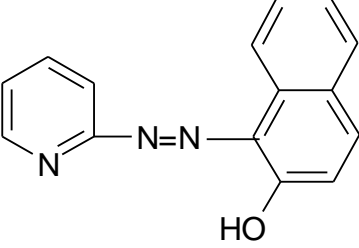
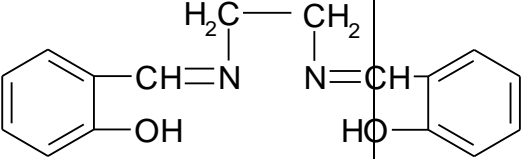
- rychlosti tvorby extrahovatelných chelátů
- rychlosti přenosu těchto chelátů z jedné fáze do druhé

⇒ 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
Xanthogenany	$\begin{array}{c} \text{S} \\ // \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{SH} \end{array}$	Ethylxanthogenan draselný	As, Bi, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sb, Tl, U, V
Dithiofosfáty	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ / \\ \text{R}-\text{O}-\text{P} \\ \backslash \\ \text{R}-\text{O} \quad \text{S} \end{array}$	kyseliny diethyldithiofosforečná 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

$\alpha$ -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)  $\alpha$ -benzyldioxim  $\alpha$ -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	$\begin{array}{c} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{NH}-\text{NHR} \end{array} \\ \text{enolforma} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{N}-\text{NHR} \end{array} \\ \text{ketoforma} \end{array}$	Difenylthiokarbazon (dithizon)  di-( $\beta$ -naftyl)thio- karbazon	
o-dimerkapt- benzenáty		toluen-3,4-dithiol	
$\beta$ -diketonáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{R} \\    \quad \quad \quad    \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	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 $\alpha$ -benzoinoxim (kupron)	
mono – a dialkylfosfáty		kyseliny di(n-butyl)-fosforečná  mono – a di-(2-ethylhexyl)-fosforečná	
alkyl- a arylfosfonáty		kyseliny 2-ethylhexylfenylfosfonová  1-methylheptyl-fenylfosfonová	
pyridylazo-naftoláty		1-(2-pyridylazo)-2-naftol (PAN)  1-(2-pyridylazo)-2-resorcin (PAR)	
bis(salicyliden)-ethylendiiminy			
crowny			
kryptandy			

# 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 –  $\text{MnO}_4^-$**
- **v halogenidech –  $\text{FeCl}_4^-$**
- **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>
$\text{CrO}_4^{2-}$	2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	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	$\text{AuCl}_4^-$ , $\text{TlCl}_4^-$ , $\text{FeCl}_4^-$ $\text{ClO}_4^-$ , $\text{TcO}_4^-$ , $\text{ReO}_4^-$	velmi dobrá velmi dobrá
-2 a vyšší	$\text{CoCl}_4^{2-}$ , $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , $\text{HgCl}_4^{2-}$ $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$	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,  $\beta$ -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

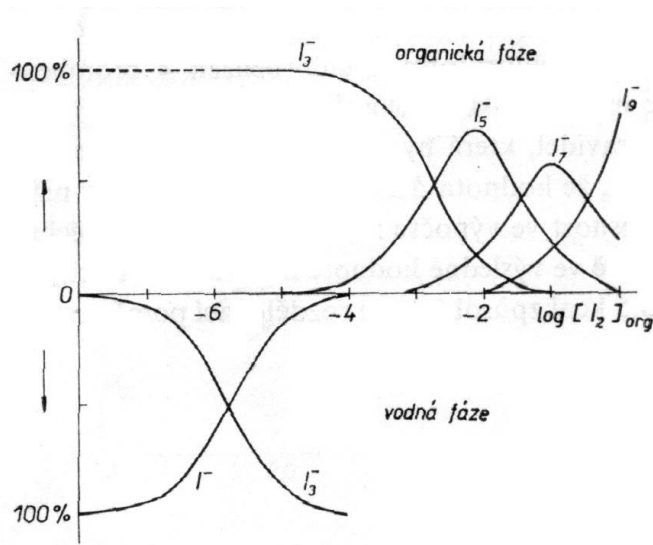
---

# 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

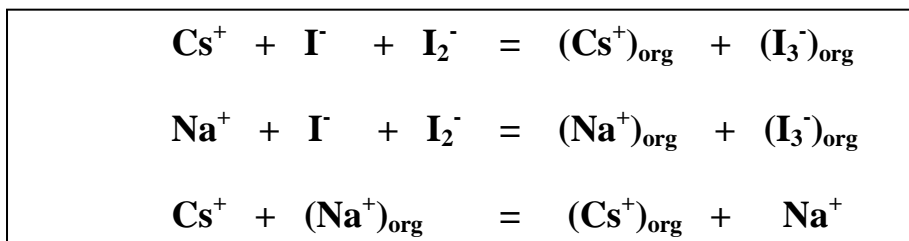
**Např. extrakce alkalických kovů a alkalických zemin  $\text{I}_3^-$  nitrobenzenem (v něm je iontový pár zcela disociován)**



**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  $^{137}\text{Cs}$ )
- dělení alkalických kovů a alkalických zemin od sebe



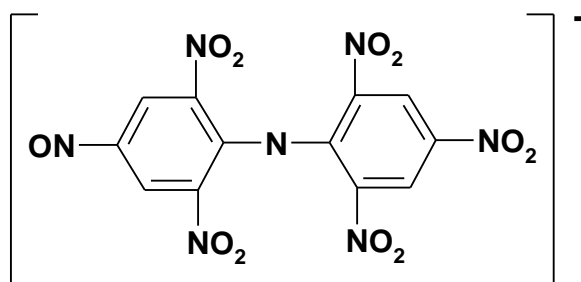
- vhodné pro extrakci těžkých alkalických kovů
- amminokomplexů typu  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

- 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 substechiometrickou separaci)
- zjišťování stupně vyhoření jaderného paliva na základě obsahu  $^{137}\text{Cs}$
- 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.  $\text{CsDPA}$ ,  $\text{CaDPA}^+$ ,  $\text{Ca}(\text{DPA})_2$ )

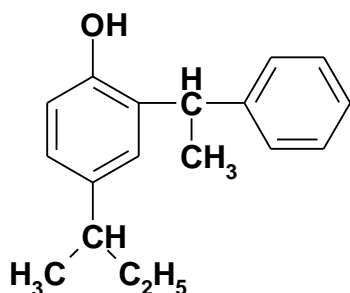
**Použití:**

- izolace  $^{137}\text{Cs}$
- dělení cesia a rubidia
- substechiometrická izolace  $^{137}\text{Cs}$
- dělení francie a draslíku

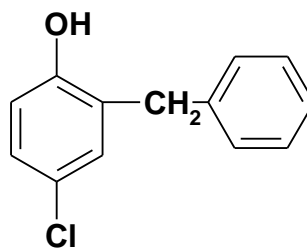
- při extrakci Cs v přítomnost dibenzo-18-crownu-6 vytváří cyklický polyether sendvičový obal iontů cesia, čímž brání jeho hydrataci. Pak lze extrahovat Cs i do nepolárního rozpouštědla
- použití činidla i jako srážedla pro izolaci draslíku z mořské vody

### Fenoly

- pro extrakce těžkých alkalických kovů používají se složité deriváty fenolu

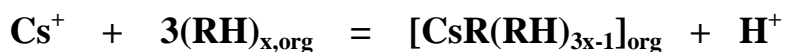


**BAMBP**



**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	$\alpha$
Cs od Rb	20
Cs od K	300
Cs od Na	9 000
Cs od Li	25 000

snadná reextrahovatelnost alkalických kovů (i působením CO<sub>2</sub>)

### *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 <sup>137</sup>Cs hexonem
- extrakce <sup>7</sup>Be 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  $\text{C}_7 - \text{C}_9$

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

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

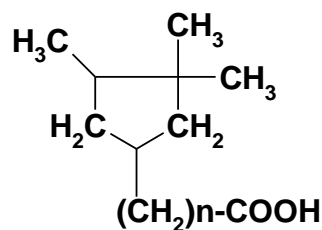
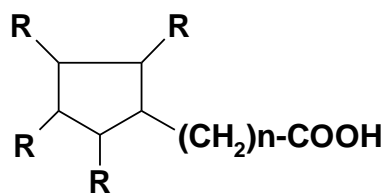
Rozdělovací konstanta činidla mezi kerosen a vodu

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 –  $(\text{R})(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ;  
Versatic 911 –  $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{CH}_3)\text{COOH}$

## 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

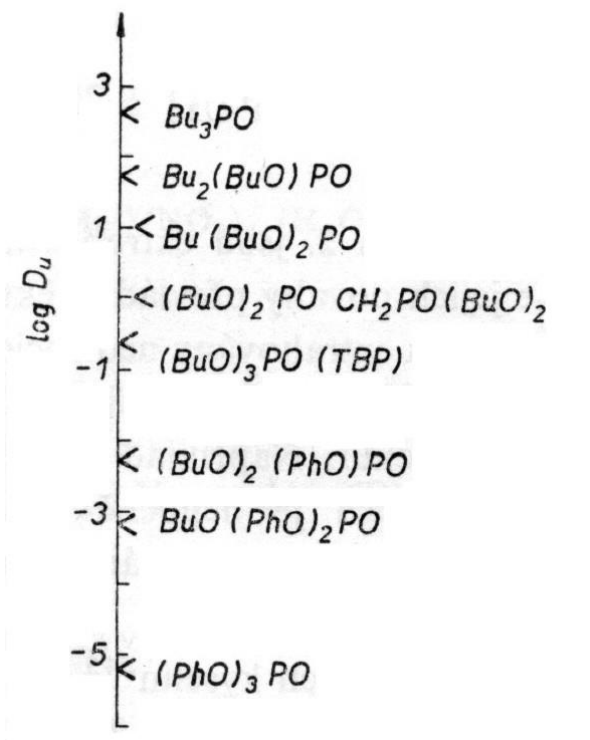
## EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ S NEUTRÁLNÍMI ORGANOFOSFOROVÝMI ČINIDLY

$\text{PR}_3$	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
$\text{PR}(\text{OR})_2$	alkyldialkoxyfosfin	$(\text{RO})_2\text{RP}=\text{O}$	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*

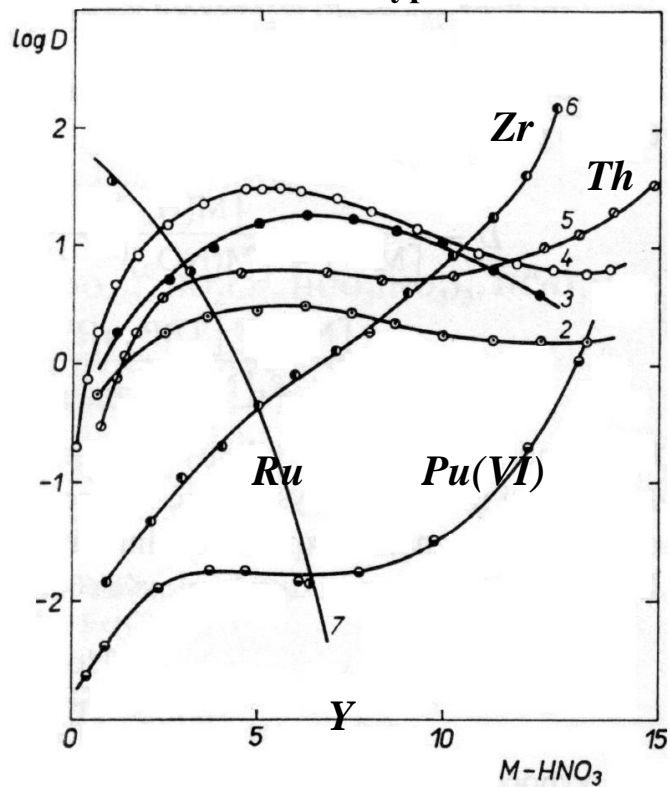
Typ vazby:

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*



směrnice 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.H<sub>2</sub>O**

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 požit 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.

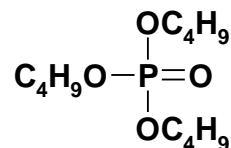
průzračná viskózní kapalina

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

b.t.  $-80^\circ\text{C}$

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

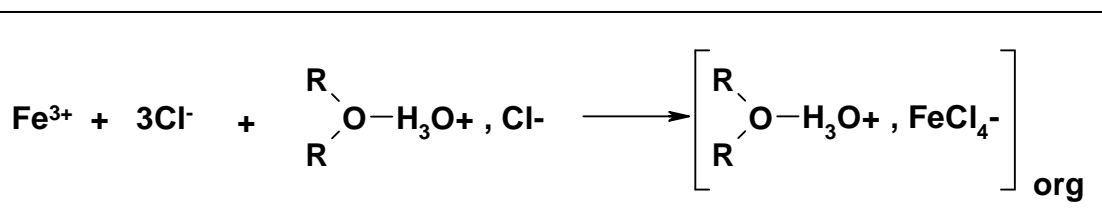
### *Mechanismus extrakce kovů*

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



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

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

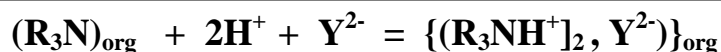


V obou případech vznikající iontové asociáty mohou být solvatovány molekulami vody

## EXTRAKCE AMINY

### 1. Extrakce kyselin

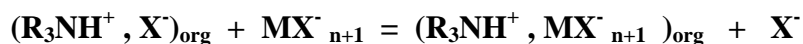
např.



## 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:*

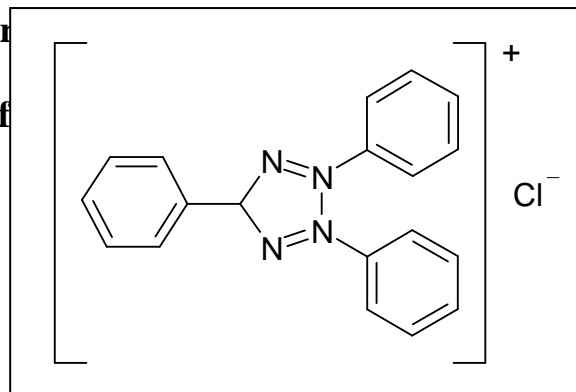
chlorid tetrafenylstibonia  $[Ph_4Sb^+, Cl^-]$

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

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

kationty ferri

chlorid tetraferri



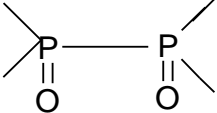
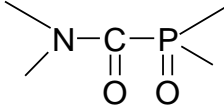
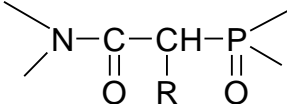
## EXTRAKCE ZA TVORBY KATIONTOVÝCH CHELÁTŮ

Do organické fáze přecházejí iontové páry typu



### Rozdělení chelátotvorných činidel:

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

	<b>hypofosforečnany</b>	
	<b>karamylfosfonáty</b>	
	<b>karbamylalkylfosfonáty</b>	
<b>Jiné neutrální ligandy</b>		<p><b>pyridin</b>  <b>deriváty fosfanu, arsanu, stibanu</b>  <b>aminoxidy</b>  <b>fosfanoxidy</b>  <b>arsanoxidy</b>  <b>karbonylové sloučeniny</b>  <b>sulfoxidy</b></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 ( $n, \gamma$ )**

- 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***