

2. VYBRANÉ METODY STUDIA KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN



Tato přednáška je zaměřena na možnosti přípravy komplexních sloučenin a na určení jejich složení. Naznačeny jsou také metody pro možnou separaci kovů.

Pozornost je věnována především **kapalinové extrakci** jako metodě, která je poměrně snadno realizovatelná, výsledky mohou být vyhodnocovány vhodným softwarem.

Cílem této metody je vedle stanovení **složení komplexu**, také **určení konstant stability komplexů a využití získaných výsledků pro případnou separaci kovů v analytické chemii či v průmyslu** (jde pak o hydrometalurgické metody, které se uplatňují se především u vzácnějších kovů).

Ostatní uvedené metody (iontově-výměnné metody, potenciometrie aj.) spadají svým charakterem spíše do jiných oborů, a zasloužily by si samostatnou přednášku. Proto jim zde není věnována další pozornost.

1. METODY PŘÍPRAVY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN

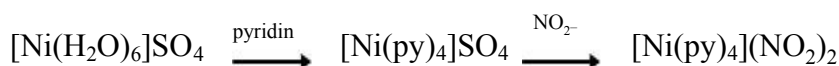
2. METODY STUDIA KOMPLEXŮ

- kapalinová extrakce
- směrníková analýza pro určení složení komplexů
- extrakce chelátů
- extrakce iontových asociátů
- přehledy o extrakčních komplexotvorných činidlech

METODY PŘÍPRAVY KOMPLEXNÍCH SLOUČENIN



1. Substituční reakce probíhají ve vodném roztoku



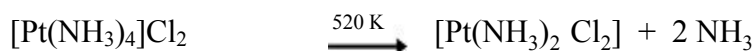
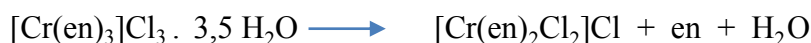
2. Substituční reakce probíhající v nevodných rozpouštědlech



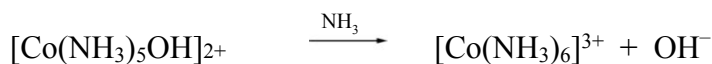
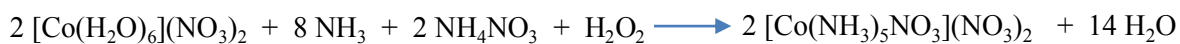
3. Přímá reakce mezi solí a kapalným ligandem



4. Tepelný rozklad komplexů



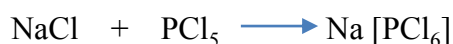
5. Substituční reakce provázené oxidací



6. Redukční reakce



7. Reakce v tavenině



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 $K_D(\text{HCl})$

2. Rozdělovací poměr

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

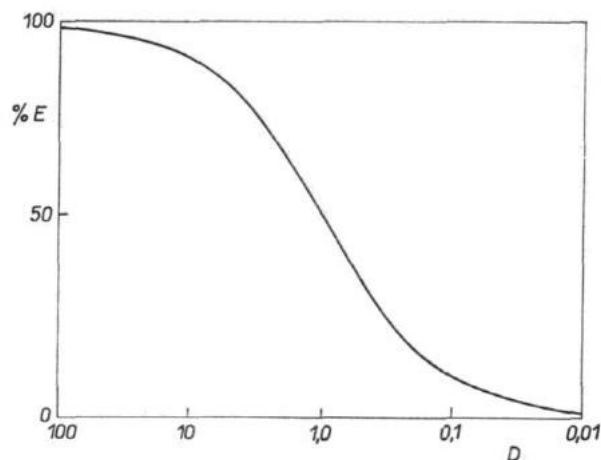


C – analytická koncentrace látky. Zahrnuje tedy všechny formy, ve kterých se extrahovaná látka nachází, např. všechny formy komplexů kovu M v dané fázi.

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 Cl \rightarrow 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
RuO₄	59
OsO₄	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



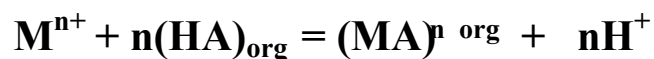
Pojem chelátového efektu viz přednáška 1

Rozdělení chelátotvorných činidel

Velikost cyklu	Skupina dvoudonorových činidel	Reaktivní skupina
4	diethyldithiokarbaminany	$\text{S}=\text{C}-\text{S}^-$
	xanthogenany	$\text{S}=\text{C}-\text{S}^-$
	kyseliny dithiofosforečné	$\text{S}-\text{P}-\text{S}^-$
5	N-acyl hydroxylaminy	$\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{O}^-$
	N-nitroso-N-arylhydroxylaminy	$\text{O}=\text{N}-\text{N}-\text{O}^-$
	α -dioximy	$\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}^-$
	8-hydroxychinoliny	$\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{O}^-$
	8-merkaptochinoliny	$\text{N}=\text{C}-\text{C}-\text{S}^-$
	Diarylthiokarbazony	$\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{S}^-$
	o-dimerkaptobenzeny	$^-\text{S}-\text{C}=\text{C}-\text{S}^-$
6	β -diketony	$\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
	o-nitrosopenoly	$\text{O}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
	o-hydroxyloximy	$\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
Vícečlenné cykly	mono- a dialkylfosforečné kyseliny	$\text{O}=\text{P}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{P}-\text{O}^-$
	<i>Skupina vícedonorových činidel</i>	
	pyridylazonaftoly	$\text{N}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
	bis-(salicyliden)ethylendiiminy	$^-\text{O}-\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$
	deriváty ethylendiaminu	EDTA apod.
crowny		
kryptandy		

Teorie extrakce chelátů (směrnice analýza)

➤ *Vliv pH na extrakci chelátů*



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

$$\Rightarrow \log D = \log K_{ex} + npH + n \log [HA]_{org}$$

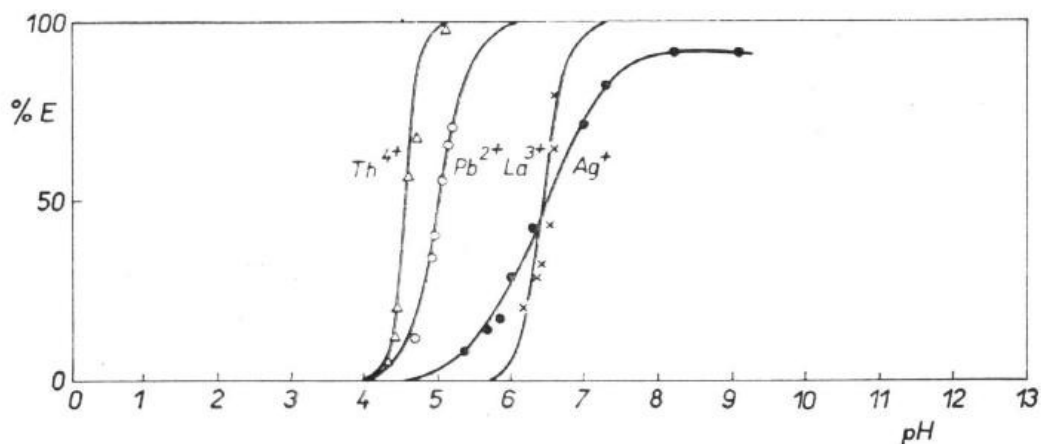
Pro D=1

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

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

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

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_{ex}/n

- 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:

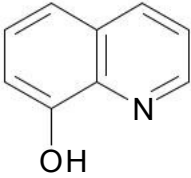
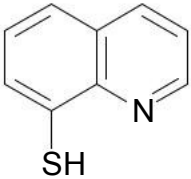
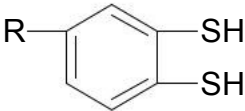
- rychlosti tvorby extrahovatelných chelátů
- rychlosti přenosu těchto chelátů z jedné fáze do druhé

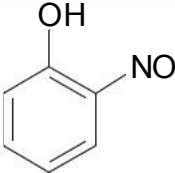
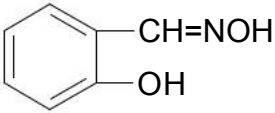
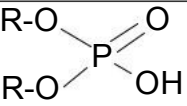
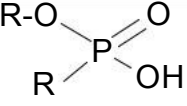
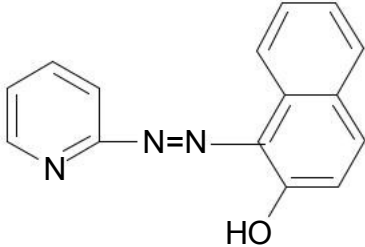
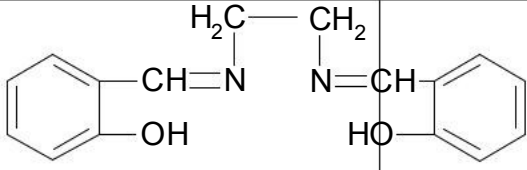
⇒ při extrakci je velmi důležité znát dobu nutnou k ustavení rovnováhy



PŘEHLED NEJDŮLEŽITĚJŠÍCH EXTRAČNÍCH CHELÁTOTVORNÝCH ČINIDEL

EXTRAČNÍ ČINIDLO	OBECNÝ VZOREC ČINIDLA	TYPICKÝ ZÁSTUPCE	EXTRAKCE KOVŮ
Dithiokarbamidany	$\begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \text{R}_2\text{N}-\text{C} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$	Diethyldithiokarbamidany sodný nebo diethylamonný	téměř všechny
Xantothienany	$\begin{array}{c} \diagup \text{S} \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \text{SH} \end{array}$	Ethylxanthogenan draselný	As, Bi, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sb, Tl, U, V
Dithiofosfáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \quad \diagup \text{SH} \\ \quad \quad \quad \text{P} \\ \text{R}-\text{O} \quad \quad \diagdown \text{S} \end{array}$	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	$\begin{array}{l} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{NH}-\text{NHR} \end{array} \\ \text{HS}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{N}-\text{R} \\ \searrow \text{N}-\text{NHR} \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: center;">ketoforma enolforma</p>	Difenylthiokarbazon (dithizon) di-(β -naftyl)thio- karbazon	
o-dimerkapt- benzenáty		toluen-3,4-dithiol	
β -diketonáty	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{R} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{O} \qquad \qquad \quad \text{O} \end{array}$	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-ethylhexylfenyl-fosfonová 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 docíluje 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
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	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)

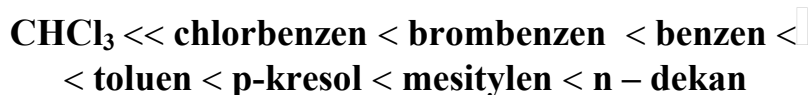
➤ *Vliv struktury činidla*

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

➤ *Vliv rozpouštědla*

Polárnější rozpouštědla (alkoholy, nitrobenzen, nitromethan, 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:

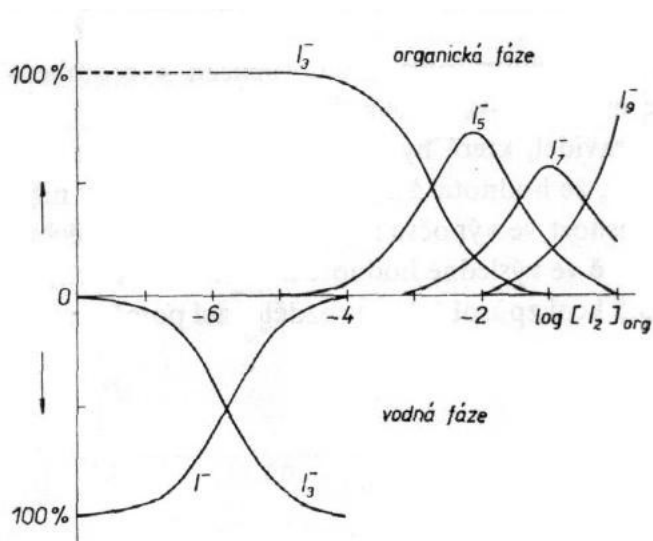


EXTRAKCE JEDNODUCHÝCH IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ

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:

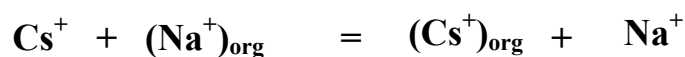
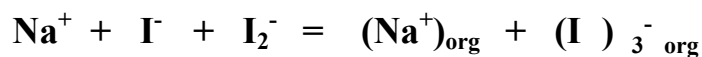
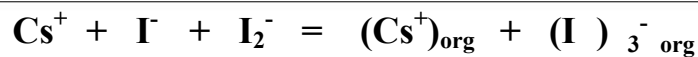
$\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$

Extrahovatelnost alkalických zemin:

$\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$

Použití:

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



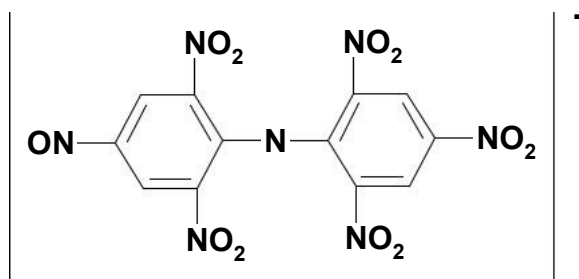
- vhodné pro extrakci těžkých alkalických kovů
- amminokomplexů typu $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

- 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 $\text{pH} > 7$ až 9 již extrakce neroste

Použití:

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

Dipikrylaminany (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^+ , $\text{Ca}(\text{DPA})_2$)

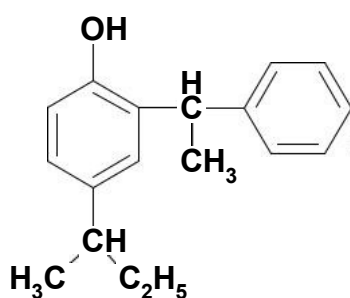
Použití:

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

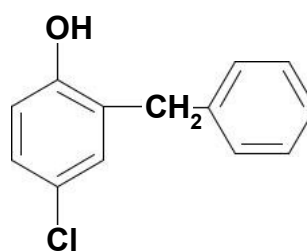
- při extrakci Cs v přítomnost dibenzo-18-crown-6 vytváří cyklický polyether sendvičový obal iontů cesia, čímž brání jeho hydrataci. Pak lze extrahovat Cs i do nepolárního rozpouštědla
- použití činidla i jako srážedla pro izolaci draslíku z mořské vody

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)

<i>koncentrace činidla (M)</i>	K_D
0,0035	6,4
6,45	71,8

Průmyslově vyráběné mastné kyseliny, C7 – C9

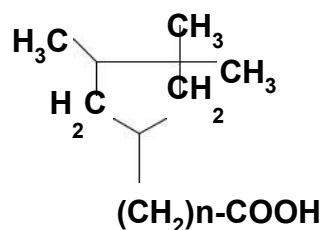
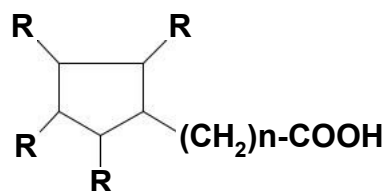
vzniká oxidací parafinu kyslíkem, používá se jako plastifikátory, mycí prostředky, flotační kolektory apod.

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

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:



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

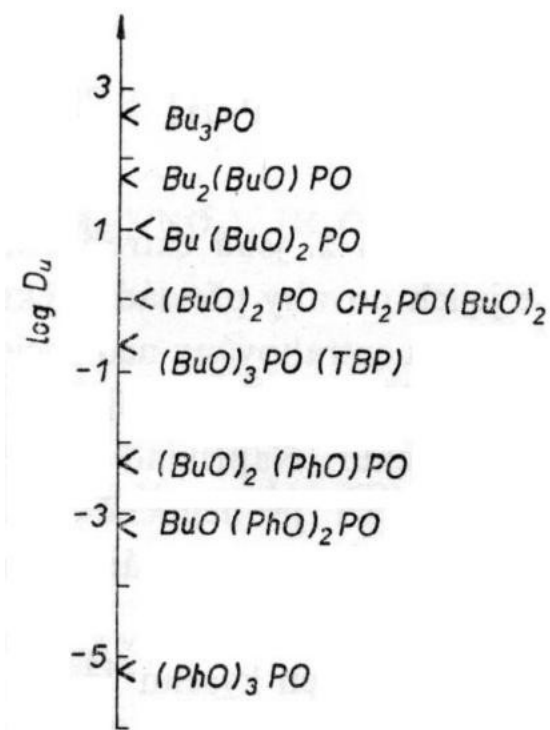
- velmi nízká cena
- používají se v koncentraci 0,3 – 1 M v kerosenu, často tvoří dimery
- kyseliny s vyšším počtem atomů C mohou obsahovat i dvojitě naftenové kruhy
- vznikají oxidací nafty nebo petrolejových olejů

EXTRAKCE IONTOVÝCH ASOCIÁTŮ S NEUTRÁLNÍMI ORGANOFOSFOROVÝMI ČINIDLY

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

alkyl může být i aryl

➤ *Vliv uspořádání molekuly činidla na extrahovatelnost*



➤ *Mechanismus extrakce kyselin a kovů*

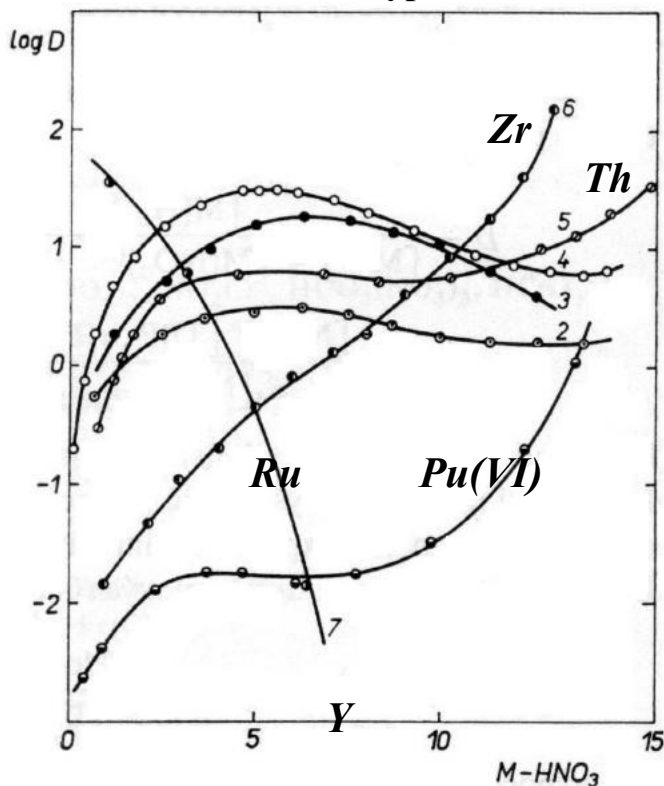
Typ vazby:

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

činidlo 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	$R_3P=O \rightarrow H.OH +$
	3 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 \Rightarrow molekuly vody jsou zabudovány do komplexu.

Např. samotný TBP tvoří s vodou silně exotermní reakci 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 požit i ve funkci rozpouštědla
- zpravidla se však řadí 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*

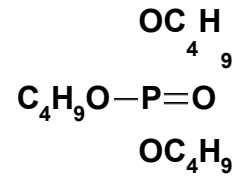
Patří mezi nejvýznamnější extrakční činidla tohoto typu.

průzračná viskózní kapalina

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

b.t. -80°C

b.v. $289 \text{ C}/760 \text{ torr}$, rozkládá se
rozpuštěnost 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. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$)



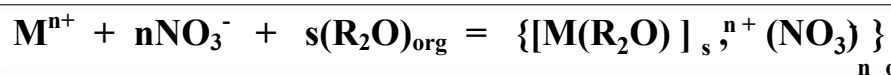
Ostatní neutrální organofosforová činidla:

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

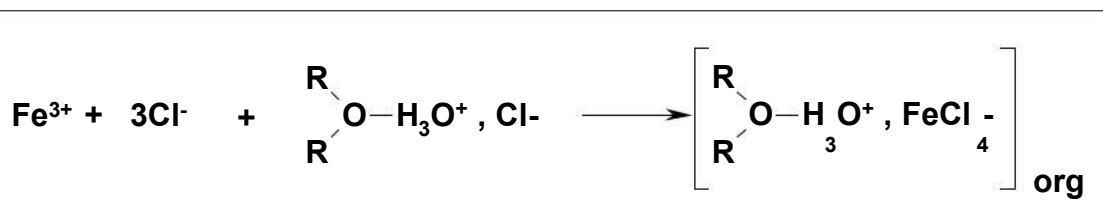
Mechanismus extrakce kovů

- molekuly rozpouštědla solvatují přímo kation kovu, který s vhodným aniontem (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 aniontem kovu (týká se především halogenodových a thiokyanátových komplexů dvou- a trojmocných kovů)

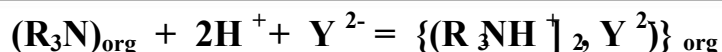
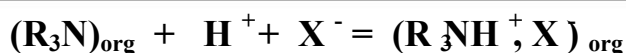


V obou případech vznikající iontové asociáty mohou být solvatovány molekulami vody

EXTRAKCE AMINY

1. Extrakce kyselin

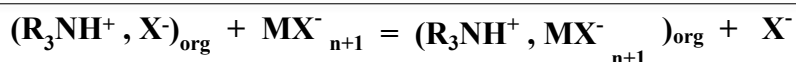
např.



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	$Co(OCN)_4^{2-}$

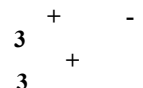
Podobná extrakční činidla:

chlorid tetrafenylstibonia $[Ph_4Sb^+, Cl^-]$
chlorid tetrafenylfosfonia $[Ph_4P^+, Cl^-]$

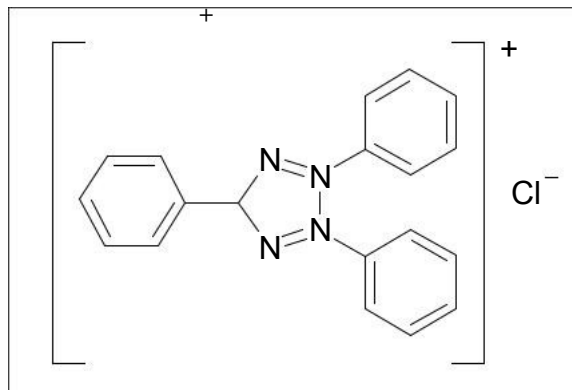
chlorid trifenylsulfonia [Ph S⁺, Cl⁻]

chlorid trifenylselenonia [Ph Se⁺, Cl⁻]

kationty ferricinia



chlorid trifenaltetrazolia



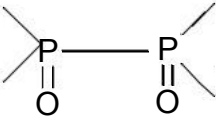
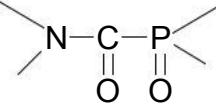
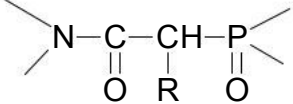
EXTRAKCE ZA TVORBY KATIONTOVÝCH CHELÁTŮ

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 deriváty fosfanu, arsanu, stibanu aminoxidy fosfanoxidy arsanoxidy karbonylové sloučeniny 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)