***Реферат на тему:***

**Методы экстракции в исследовании равновесий**

Выполнила студентка 5го курса

Кекало Екатерина

**Минск**

**Содержание:**

Экстракция………………………………………………………….…..….3

1. Распределение лиганда………………………………………….6
2. Распределение комплексов металлов………………………….6
3. Синергизм………………………………………………………..9
4. Конкурирующие реакции ……………………………………..10

Список литературы………………………………………………….……11

**Экстракция.**

Экстракцией называют процесс распределения растворен­ного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фа­зами и основанное на этом выделение и разделение веществ.

Процесс экстракции характеризуют следующими основными величинами;

*константа экстракции* Кекс — константа равновесия реакции экстракции;

*константа распределения Р* — отношение концентрации ве­щества в строго определенной форме в органической фазе к его концентрации в той же форме в водной фазе в условиях равно­весия;

*коэффициент распределения Е* — отношение аналитической (общей) концентрации вещества в органической фазе к его ана­литической концентрации в водной фазе (обычно в условиях равновесия);

*степень извлечения R* — доля экстрагированного в фазу орга­нического растворителя вещества от общего количества веще­ства при данных условиях в процентах;

*фактор разделения S* — отношение коэффициентов распреде­ления двух разделяемых элементов.

Разделение веществ методом экстракции основано на раз­личной растворимости их в несмешивающихся растворителях. Если какое-либо вещество способно растворяться (не диссоции­руя и не ассоциируя при этом) в двух несмешивающихся растворителях, например в воде и в каком-нибудь органическом растворителе, то оно распределяется между этими двумя растворителями и устанавливается равновесие:

*Авода↔Ар-тель*

По закону распределения, если распределяемое вещество в обеих фазах находится в одной и той же форме, то концентра­ции его в этих фазах связаны зависимостью:

[*Ар-тель*]/[ *Авода*] = E

где *Е -* коэффициент распределения.

Коэффициент распределения зависят от температуры, свойств вещества и свойств фаз. Зависимость коэффициента распределения от температуры может быть самой разнообразной. В одних случаях с повышением температуры коэффициент распределения увеличивается — экстрагирование улучшается, в других коэффициент распределения уменьшается — экстрагиро­вание ухудшается.

На экстракцию внутрикомплексных соединений оказывают влияние большие количества солей-электролитов, присутствую­щих в водной фазе. Влияние солей-электролитов на экстрацию внутрикомплексных соединений очень разнообразно — оно за­висит от реагента, природы экстрагируемого соединения, рас­творителя, природы соли.

Большое влияние, особенно на распределение органических комплексных соединений, оказывает кислотность среды.

В ряде случаев на экстракцию существенное влияние оказы­вает природа растворителя. На практике руководствуются в ос­новном следующим: а) растворитель по возможности не должен смешиваться с водой; б) плотность растворителя должна в до­статочной степени отличаться от плотности воды, так чтобы была четкой граница раздела между фазами; в) желательно, чтобы применяемые растворители имели не слишком низкую температуру кипения, так как интенсивное испарение раствори­теля мешает работе; г) растворитель должен быть в достаточно чистом виде.

К числу важных факторов, влияющих на экстракцию внутрикомплексных соединений, относится время контакта фаз. Практически во многих экстракционных системах равновесие достигается не мгновенно. Скорость экстракции зависит от ско­рости химических реакций, протекающих в системе, и от ско­рости массопередачи, т. е. переноса вещества между двумя фазами.

На скорость экстракции влияет также природа металла и реагента, условия экстракции. Изменение их может быть ис­пользовано для повышения избирательности экстракции. В ряде случаев различия в скорости экстракции элементов, присут­ствующих в смеси, настолько велики, что эти различия могут быть использованы для разделения элементов.

Применение экстракции для отделения определяемых ионов от ионов, мешающих определению, хорошо сочетается с физико-химическими (фотоколориметрическим, полярографическим и другими) методами определения отделенного иона в экстракте. В некоторых случаях такие определения могут быть проведены непосредственно в самом растворе после экстракции. Например, индий после экстракции его бензолом из раствора, содержащего родамин, может быть, определен в бензольном растворе по опти­ческой плотности при 530 нм. Тантал, извлеченный циклогексаноном из сернокислого раствора, предложено определять спектральным путем в остатке после испарения циклогексанона.

Нередко для дальнейшего определения применяют реэкстрагирование выделенного вещества из органической фазы. В боль­шинстве случаев это осуществляется взбалтыванием органической фазы с кислым раствором или раствором реагентов, разрушаю­щих комплексное соединение, в виде которого данный элемент выделен в органическую фазу. После реэкстрагирования эле­мент в водном растворе может быть определен полярографически или другим физико-химическим методом.

Экстрагирование проводят в делительных воронках, в этих воронках удобно отделять слои жидкостей.

В некоторых случаях, когда коэффициент распределения не­велик, экстракцию проводят несколько раз. При этом каждый раз определенная доля вещества извлекается из водного рас­твора. Порции экстрагента затем объединяют и анализируют.

В большинстве случаев для аналитических целей бывает достаточно 2—3 экстракций. В особо сложных случаях для раз­деления многих компонентов приходится применять многократ­ную противоточную экстракцию. Экстрагирование в сочетании с физико-химическими методами определения в настоящее время широко применяется в практике научно-исследовательских и заводских лабораторий. Применение экстракции позволяет извлекать вещества из очень разбавленных растворов, при этом экстрагируемое вещество количественно выделяется в чистом виде. Кроме того, экстракция дает возможность вы­делять и разделять вещества трудно или вовсе не разделяемые, другими методами.

Предложены способы экстракции большинства элементов и многих классов соединений. В качестве факторов, влияющих на процесс извлечения, широко используют комплексообразование и регулирование рН.

Варьирование условий экстракции открывает широкие воз­можности для аналитического применения ее с целью разделе­ния и отделения различных ионов друг от друга. Здесь указано несколько примеров влияния условий экстракции на ее ре­зультат:

а) алюминий может быть отделен от железа и титана экст­ракцией хлороформом оксихинолятных комплексов этих метал­лов (при рН = 5 в хлороформный слой экстрагируется только оксихинолят алюминия);

б) никель и кобальт могут быть отделены от всех других металлов экстракцией хлороформом их комплексов с α-бензоил-диоксимом в широком интервале рН;

в) медь от многих металлов может быть отделена экстрак­цией гексанолом при рН = 7 в виде комплекса с батокупроионом;

г) титан от железа и алюминия можно отделить экстракцией хлороформом при рН = 5,3 его комплекса с 8-оксихинальдином, от ниобия и -тантала - титан можно отделить экстракцией изоамиловым спиртом из раствора, содержащего тартрат аммония, купферонатного комплекса титана при рН = 5.

Распределение вещества между двумя несмешивающимися жидкостями можно использовать для исследования равновесий комплексообразования. Распределяющимся веществом может быть лнганд или металлсодержащее соединение. Требование, чтобы две жидкие фазы, одной из которых обычно бывает вода или водный раствор, не смешивались, нередко выполняется час­тично. Если взаимная растворимость двух жидкостей значи­тельна, то необходимо учитывать изменение среды и влияние этого изменения на константы комплексообразования. При изу­чении равновесий комплексообразования в водных растворах в качестве второй жидкости используют органический раствори­тель. Экстракцию соединений можно контролировать рядом мето­дов. Наиболее общим является использование радиоактивных изотопов. Этот метод позволяет работать с очень низкими кон­центрациями металлов, что позволяет изучать моноядерные комплексы таких металлов, для которых характерно образова­ние полиядерных комплексов.

Экспериментальная техника экстракции очень проста. Очень важно, чтобы обе жидкости были взаимно насыщены до экстрак­ции. Для оценки константы равновесия распределение вещества должно быть определено в зависимости от изменения концент­рации компонентов реакции экстракции. Каждое значение этой функции, т. е. каждая точка кривой распределения, определяется отдельным экспериментом. Недавно Рейнгард и Ридберг создали «прибор для непрерывного измерения экстракционных коэффициентов распределения». Этот прибор в настоящее время коммерчески доступен под наименованием AKUFVE — название прибора — начальные буквы слов, составляющих приведенную выше фразу в кавычках на шведском языке.

Прибор является одним из тех, который обладает исключительно боль­шими возможностями для изучения равновесий комплексообразования, можно сказать, что создание автоматической аппара­туры для исследования экстракции представляет собой очень важное достижение.

Число работ по различным аспектам применения экстракции в химии растворов огромно, но здесь можно напомнить только о некоторых классических и наиболее важных.

**1. Распределение лиганда**

Если экстрагируется нейтральный лиганд или сопряженная ему кислота, в то время как комплекс металла не экстрагиру­ется, то об образовании комплекса можно судить по изменению распределения лиганда в зависимости от концентрации иона ме­талла (или лиганда).

Доусон и Мак-Грей уже в 1900 г. изучили образование аммиачных комплексов меди(II), исследуя распределение аммиака между водным раствором и органическими растворителями. Позднее этот же метод был использован для исследования комплексов гидразина, пири­дина, анилина, ненасыщенных углеводородови комплексов (С2Н50)2РООН.

**2. Распределение комплексов металлов**

Экстрагируемость ионов металлов и комплексов металлов различными растворителями определяется многими условиями. Если лиганд заряжен и в процессе последовательного комплексообразования образуется электронейтральный комплекс, то этот комплекс может извлекаться органическим растворителем с низ­кой диэлектрической постоянной. Иногда этот незаряженный комплекс является последним в серии последовательно образую­щихся комплексов, но отмечены случаи, когда имеет место даль-

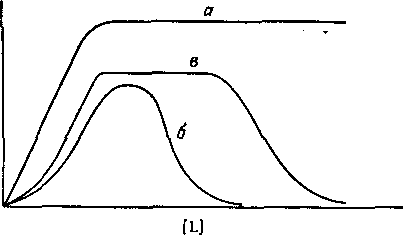


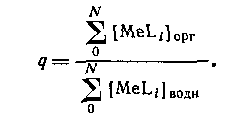
Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения *q* экстраги­руемого соединения от концентрации свободного лиганда.

*а —* образуется координационно насыщенный электроне игральны и комплекс;

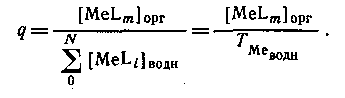
6 -- а системе образуется анионный комплекс; в — образуется очень устойчивый электроне игральный комплекс с последующим образованием анионного комплекса.

нейшее присоединение лигандов с последующим образованием комплексных анионов.

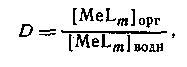
В большинстве случаев анионные комплексы не экстрагируются, так что вид кривой распределения комплекса от концентрации лиганда будет разным в зависимости от того, образуется ли в системе анионный комплекс или нет. Коэффициент распределения представляет собой отношение общей концентра­ции металлсодержащих частиц в обеих фазах:



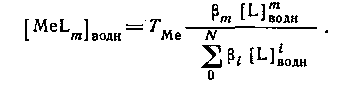
Если MeLm является единственным комплексом, присутствую­щим в значительных количествах в органической фазе, то



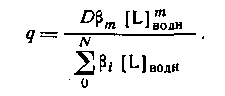
Следовательно, если *m = N,* то q([L]) представляет собой моно­тонную функцию, в то время как при N>m эта функция имеет максимум. Если устойчивость нейтрального комплекса доста­точно велика, то функция *q* от [L] имеет отчетливо выраженное плато. Учитывая, что константа распределения соединения MeLm определяется уравнением



концентрацию MeLm в водной фазе можно определить, вводя константу устойчивости:



Следовательно,



Из уравнения следует, что для расчета N неизвестных кон­стант устойчивости необходимо по крайней мере N+1 экспери­ментов по распределению. Если кривая распределения имеет длинный горизонтальный отрезок, то значение *D* непосредственно определяется значением *qmax.*

*D = qmax*

Константы устойчивости наиболее просто определяются в том случае, когда функция *q* от [L] имеет максимум, так как в этом случае образование катионных и анионных комплексов можно рассматривать отдельно.

Этот принцип впервые был использован Морзе при изу­чении галогенидных комплексов ртути(П); фундаментальные проблемы определения и расчета констант устойчивости были рассмотрены Ридбергом, Дирсеном и Ир­вингом.

Если при изучении данной системы комплексов использу­ются различные органические растворители, то, как следует из уравнения, должны быть получены одни и те же кон­станты устойчивости. Если разность между константами устойчи­вости превышает ошибку эксперимента, то это свидетельствует о взаимодействии между экстрагируемым комплексом и молеку­лами растворителя. Такое взаимодействие приводит к изменению значения *q.* В соответствии с рис. 2 отношение qCHCl3/qC6H6 при экстракции ацетилацетоната тория (IV) остается постоянным при одинаковых концентрациях свободного лиганда, но отношение qC6H6 /qC4H9COCH3 существенно меняется. Такое поведение было ко­личественно объяснено образованием смешанного комплекса то­рия с ацетилацетоном и метилизобутилкетоном.

При использовании органических растворителей с низкой ди­электрической проницаемостью предположение, что в органиче­ской фазе присутствует только нейтральный комплекс, является очень хорошим приближением. Это отнюдь не значит, что в органической фазе находятся комплексы только одного типа. От­рицательный заряд (или заряды) анионного комплекса может компенсироваться присоединением протона. Хорошо известно, что целый ряд галогенидов металлов можно извлечь в протонированной форме НМеХ4. Описание экстракции становятся го­раздо более сложным, если используются органические раство­рители с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью. Эти системы могут найти очень важные практические приложе­ния, но для оценки констант устойчивости комплексов в водных растворах они не очень удобны.

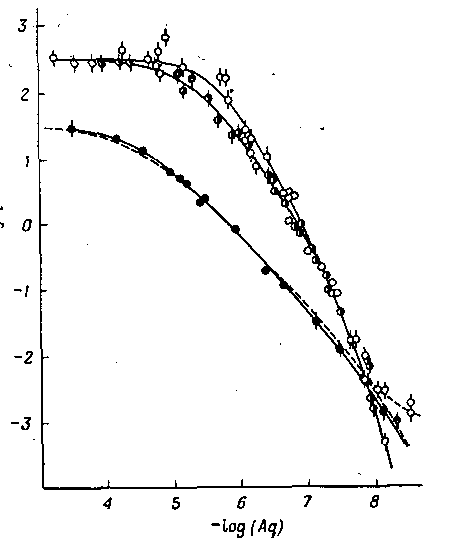


Рис. 2. Распределение Th(IV) между водной и органической фазами в зависимости от концентрации ацетилацетонат-иона при использовании различных растворителей: изобутилмегилкетон; бензол; хлороформ.

В последние годы было тщательно исследовано большое число экстракционных систем. Особенно эффективными органическими растворителями являются алкилфосфорные эфиры, которые часто применяют для экстракции металлов.

**3. Синергизм**

Этот термин вначале был использован для описания явления возрастания экстракции металлов в системе, содержащей два разных лиганда, при этом один из лигандов представлял собой кислоту и нейтрализовал заряд иона металла, а другой ней­тральную донорноактивную молекулу. Вначале казалось, что это явление ограничено очень небольшим числом металлов и систем лигандов, но последующие работы показали, что оно чрезвычайно распространено. Хотя при обсуждении синергетической экстракции необходимо учитывать большое число факто­ров, однако работы Ирвинга, Хили, Ньюмана, Ли, Таубе и других авторов ясно показали, что решающим является образование смешанного комплекса. Образование смешанного комплекса может повысить долю металла, связанного в комплекс, и в результате привести к повышению экстрагируемости комплекса металла. Характерное поведение металла при синергетической экстракции показано на примере системы кобальт(II) —теноилтрифторацтон—пиридин; аналогичным образом ведет себя кобальт в системах, содержащих вместо пиридина другие, подобные пи­ридину основания. Синергизм в этом случае объясняется тем, что две молекулы пиридина или другого основания координируются в экваториальные положения октаэдрической молекулы. Другой тип синергизма был обнаружен Ирвингом, который ис­пользовал два типа оснований.

**4. Конкурирующие реакции**

Экстракция как метод исследования очень удобна для изу­чения конкурирующих реакций. Хотя в принципе, по-видимому, можно исследовать конкурирующие реакции двух металлов с од­ним лигандом, но до сих пор экстракционными методами изу­чали только конкурирующие реакции двух разных лигандов с одним металлом. Конник и МакВей определили константы устойчивости большого числа комплексов циркония (1У), исследовав мешающее влияние неорганических ионов на экс­тракцию бензолом теноилтрифторацетоната циркония(1У). Ана­логичные исследования были выполнены с сульфатными ком­плексами нептуния(1У) Салливаном и Хиндманом. Многие исследователи изучили гидролитические реакции, рассмотрев влияние гидроксоионов на экстракцию различных хелатов ме­таллов.

Недавно Стары рассмотрел возможность применения конкурирующих реакций для определения экстракционным мето­дом констант устойчивости комплексов большого числа металлов.

**Список литературы:**

1. Бек Н. Химия равновесия реакций комплексообразования. М.Мир. 1973.
2. Белеванцев В.Н., Пещевицкий Б.Н. Исследование сложных равновесий в растворе. Новосибирск. Наука, 1978.
3. Россотти Ф,, Россотти X. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М. Мир. 1965.
4. Новоселова А.В. Методы исследования гетерогенных равновесий. М., Высшая школа. 1980.