**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2**

**РАЗДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ И МЕДИ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ**

***Цель работы***: изучение экстракционного метода разделения ме­тал­лов с использо­ва­ни­ем анионообменных реагентов.

***Задание***:установить возможность разделения рения и меди методом экст­рак­ции с ис­поль­зованием в качестве экстрагента триалкиламина; определить в какой среде (щелочной или кислой) достигается разделение металлов и по­чему. Написать реакцию экстракции из­вле­каемого в органическую фазу ме­талла триалкиламином.

***Общие сведения*.** Жидкостная экстракция является методом разделения, основанным на раз­личном распределении веществ, в частности, ионов и соединений металлов между несме­ши­вающимися водной и органической фазами. В процессе экстракции извлекаемый металл из­бирательно экст­рагируется из водной фазы в органическую, а последующей реэкстракцией ме­­талл опять переводят из органической фазы в водный раствор, чем дос­ти­гается очистка ме­талла от примесей и его кон­центри­рование.

Органическая фаза обычно содержит органическое вещество (собст­вен­но экстрагент), об­разующее с извлекаемым металлом соединение, способное переходить в органическую фа­зу, и разбавитель – органическую жидкость, яв­ляю­щуюся растворителем экстрагента (ке­ро­син, бензол, хлороформ, толу­ол и др.).

В качестве экстрагентов используют органические кис­лоты, эфиры, спир­ты, кетоны, ами­ны и др. В зависимости от типа используемого органи­чес­кого реагента экстракция ме­тал­лов протекает по различным механизмам.

Остановимся более подробно на ***анионообменной экстракции***. Анионо­об­менные экст­ра­генты относятся к классу аминов, которые являются произ­водными аммиака. В зави­си­мос­ти от числа водородных атомов, замещенных в аммиаке углеводородными радикалами, раз­ли­чают первичные, вторичные или третичные амины:

R R R

N N N

H H R H R R

Первичные амины Вторичные амины Третичные амины

Здесь *R* – углеводородный радикал, содержащий от 7 до 9 (иногда до 16) уг­лево­дород­ных атомов. Из первичных аминов в промышленности используют алкиламины с ли­ней­ными ради­ка­лами, содержащими 7÷23 атомов углерода, а также амины с разветвленными радикалами раз­личного строения, например 1,1',1" – триал­кил­­метиламины:

R1 H

R 2 C N ,

R3 H

к которым относятся экстрагенты с фирменными названиями Амберлит *XLA*-3 (суммарное чис­ло атомов углерода 23).

Наиболее распространенным из вторичных аминов являются диал­кил­амин (С7Н15÷С9Н19)2NH.

Широко используются в гидрометаллургии третичные амины. В пе­рвую оче­редь можно от­­ме­тить триалкиламин фракции С7 ÷ С9, амины (С8Н17 ÷ С10Н21)3N с фирменными назва­ни­я­ми Аламин 336, Адоген 364; три-изо-ал­киламины, например, смесь три – (3,5-диметил­гек­сил) амина

СН3 СН3

(Н 3С СН СН2 СН СН2  СН2)3N

с небольшим количеством три – (4,5 – диметилгексил)амина и три – (3,4- диметилгексил) амина, имеющая название Адоген – 381 и др.

В аминах азот имеет не поделенную пару электронов, чем объясняется свойство этих экстрагентов образовывать координационные соединения. На­пример, вследствие высокой элек­т­ронодонорной способности азота амины лег­­ко насыщаются кислотами, образуя соли (по­добно солям аммония):

*R3N + HCl = [R3NH]Cl*. (1)

Образующиеся при обработке кислотой соли аминов могут обменивать анион кис­лоты на металлсодержащие анионы из водных раст­воров, на­пример:

2[R3NH]Cl + PtCl62- ↔ [R3NH]2PtCl6 + 2Cl- . (2)

В щелочной сре­де амины могут находиться не в виде солей, способных обменивать анио­ны в виде нейтральных молекул. Поэтому амины применяют толь­ко в кислых средах. В гид­рометаллургии наиболее широко применяют третичные ами­ны, в частности триалкил­амин (*ТАА*), например состава (*С7Н15 ÷ С9Н17*)*3N*.

Кроме анионного обмена, экстракция аминами иногда приводит к внед­рению амина во внутреннюю координационную сферу экстрагируемого анио­на с образованием прямых свя­зей металл-азот (это характерно, напри­мер, для платиновых металлов). Таким образов, в ряде случаев амины экст­рагируют по реакциям, харак­терным для нейтральных экстрагентов.

Еще одним классом анионообменных экстрагентов являются *четвер­тич­ные ам­мо­ние­вые основания (ЧАО)*, которые являются производными иона ам­­мония (*NH4*)+.

*R +*

*R N R ОН-,*

*R*

где *R* – углеводородный радикал.

Это сильные основания, которые в контакте с кислотами образуют *чет­вер­тичные ам­мо­­­­ниевые соли* (*ЧАС*), способные к анионному обмену. Пос­кольку *ЧАО* – сильные осно­ва­ния, экстракция их солями возможна и из кис­лых, и из щелочных растворов (примерно до *рН* 12). Амины, как отмечалось ранее, в отличие от солей *ЧАО*, экст­ра­гируют метал­лсодер­жа­щие анионы толь­ко в кислых средах.

Наиболее часто употребляют такие *ЧАС*, как триалкилбензилам­­мо­нийхлорид (*CH2 R3N*)*CI* – сокращенно *ТАБАХ*, триалкилметил аммоний хло­рид (CH3R3N)CI – *ТАМАХ*, тетраалкиламмоний хлорид (*R4N*)*CI* – *ТААХ*, где *R* = *CnH2n+1*, а*n* = 8÷10.

*ЧАС* экстрагируют металлы только по типу реакции анионного обмена:

, (3)

где *Z* – заряд металлсодержащего аниона;

*m –* заряд аниона *ЧАС*:

*У* – анион *ЧАС*.

Соли аминов и *ЧАС* в ряде случаев имеют ограниченную растворимость в обычно ис­поль­зуемых разбавителях (керосин, углеводороды). Для улуч­шения их растворимости в орга­ни­чес­кой фазе добавляют органические спи­р­ты (например, дециловый), однако большие кон­центрации спирта обычно ухуд­шают экстракцию из-за его взаимодействия с экстра­гентом.

Порядок выполнения работы

В сухую делительную воронку перенести 15 *мл* сернокислого раствора, содержащего медь и рений. Во вторую делительную воронку перенести 15 *мл* ще­лочного раствора, содер­жа­щего медь и рений. В воронки добавить по I5 *мл* триалкиламина (20 *%* раствора *ТАА* в ке­ро­­сине с добавкой 20 *%* эксола). Во­ронки закрыть и проводить встряхивание в течение 5 *мин*. Затем вынуть воронки из встряхивателя и поставить в стакан до полного расслоения фаз. Пос­ле отстаивания, слить нижние водные слои в стаканы для последующего ана­лиза на содержание в них рения и меди.

Исходный раствор также необходимо проанализировать на состав­ляю­щие компоненты. Наличие рения а растворах необходимо оценить качест­вен­ным, меди – объемным методами.

Реэкстракцию проводить раствором аммиака – *NН4ОН* (1:1) при соотно­ше­нии фаз О : В = 1:10, время контактирования фаз – 5 *мин*. Перед ре­эк­ст­рак­цией органическую фазу не­­об­ходимо промыть дистиллированной во­дой при соотношении фаз, равном О : В = 1: 5 в 2 стадии. Полученные ре­экст­рак­ты также проанализировать на составляющие компоненты.

Обработка результатов работы.

Визуально, качественным и количественным методами анализа оценить распределение меди и рения между фазами, проанализиро­вать возможность разделения рения и меди экст­рак­цией аминами из щелочной и кислой сред. Написать реакцию экстракции экстра­ги­ру­е­мо­го элемента.

Качественный анализ рения в растворах и количественный метод оп­ре­де­ления меди не­­обходимо осуществлять соответственно описаниям, пред­став­ленным в лабораторной ра­боте № 1.

***Контрольные вопросы:***

1. Анионообменные экстрагенты, их состав.

2. Механизм экстракции элементов анионообменными экстрагентами.

3. Из каких сред производится экстракции аминами?

4. От каких факторов зависит коэффициент распределения эле­мен­тов при их экстрак­ции анионообменными реагентами.  
 5. Какие из аминов – первичные, вторичные, третичные, соли *ЧАО* мо­гут быть исполь­зованы для экстракции из нейтральных и слабощелочных растворов?

***Список******литературы***

1. Г.М. Вольдман, А.Н. Зеликман. Теория гидро­метал­лур­гических про­цес­­сов. – М.: Ин­тер­­мет Инжиниринг, 2003. – 462 с.

2. В.А. Луганов, А.О. Байконурова, Е.Н. Сажин. Основы гидроме­тал­лур­ги­ческих процес­сов. – Алматы: КазНТУ, 2005. – 219 с.

3. М.А. Меретуков. Процессы жидкостной экстракции в цветной метал­лур­гии. – М.: Металлургия, 1985. – 221 с.