

УДК 542.61

ХИМИЯ

Б. Я. СПИВАКОВ, О. М. ПЕТРУХИН, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЗОЛОТОВ

УСТОЙЧИВОСТЬ И ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Галогениды металлов экстрагируются в виде ковалентных молекул MeX_m (X^- — ион галогена), координационно-сольватированных соединений MeX_mS_p (S — молекула экстрагента) и комплексных анионов, входящих в состав ионных ассоциатов. Экстракция галогенидов по каждому из механизмов зависит от многих факторов, причем одним из основных факторов является устойчивость неорганического комплекса.

Устойчивость галогенидного комплекса строго может быть охарактеризована энергией координационной связи ⁽¹⁾, которая определяется энергией разрыва всех связей $\text{Me} - \text{X}$ в газовой фазе. Значения энергий координационной связи рассчитаны практически для всех нейтральных, а также для некоторых заряженных галогенидов металлов ⁽¹⁾. Сравнение экстрагируемости галогенидных комплексов с этими данными было бы весьма полезным, однако оно затруднено. Это связано с тем, что для экстракции интерес представляет устойчивость комплексов в растворе, главным образом в водном растворе. Свободная энергия образования комплекса в растворе является интегральной величиной, в которую, наряду с энергиями образования связей $\text{Me} - \text{X}$, входят энергии гидратации катиона, аниона и комплекса. Общая константа устойчивости комплексов β_n представляет собой константу реакции замещения молекул воды галогенид-ионами. Поэтому между энергиями координационной связи в газовой фазе и константами устойчивости нет прямой зависимости. Энергия связи галогенидов всех без исключения металлов убывает, хотя и в разной степени, от фторидов к подидам. В то же время, если устойчивость галогенидных комплексов в водных растворах для ионов металлов класса а ^(2, 3) уменьшается от фторидов к подидам (Fe(III) , Ga , Sc , Ti и др.), то для ионов класса б она падает в обратном направлении (Ag , Tl(III) , Hg и др.). Это объясняется тем, что для металлов с небольшой разницей в энергии связи $\text{Me} - \text{X}$ в ряду их галогенидов (класс б) предпочтительная гидратация меньшего по размеру иона галогена приводит к обращению последовательности. Отсутствие прямой корреляции между величинами, непосредственно характеризующими энергию связи $\text{Me} - \text{X}$, и устойчивостью комплексов в водном растворе позволяет говорить о том, что для оценки энергии образования экстрагируемых галогенидов можно пользоваться только данными непосредственно для водных растворов — свободными энергиями реакций образования галогенидов или константами устойчивости.

Константы устойчивости большинства галогенидных комплексов в водных растворах невелики, что значительно затрудняет их определение. Это связано с необходимостью использования концентрированных растворов, сильно влияющих на активность компонентов раствора. Поэтому данные об устойчивости иногда противоречивы или даже недостоверны и их не всегда можно сравнить. Однако в ряде случаев значения, полученные рядом независимых методов, очень близки ⁽⁴⁾. Кроме того, критический анализ возможностей методов определения констант позволяет выбрать наиболее достоверные данные ⁽⁵⁾. Как будет показано, для сравнения экстракции различных галогенидов можно использовать не только константы устойчивости, но даже информацию об принадлежности ионов к классу а или

б (к жестким или мягким ионам по Пирсону (³)). Следует учитывать, что деление ионов на два эти класса довольно условно (², ³).

Три механизма экстракции галогенидов сильно различаются, поэтому соответствующие сопоставления следует провести отдельно для каждого из них. В виде ковалентных молекул экстрагируются **нейтральные галогениды**, обладающие низкими электроноакцепторными свойствами. Энергии гидратации и сольватации таких молекул малы, поэтому распределение простых галогенидов между фазами определяется главным образом не свойствами органического растворителя, а изменением структуры воды при переходе галогенидов в органическую фазу, иначе говоря — их размером. В процессе экстракции таких галогенидов характер связи $Me-X$ не меняется или меняется незначительно. Поэтому константа устойчивости экстрагируемого галогенида непосредственно входит в выражение для константы экстракции $K_{ex} = \beta_n P$, где P — константа распределения MeX_m . Константа экстракции определяет коэффициент распределения D при данной концентрации галогенид-ионов

$$D = K_{ex} (X^-)^m \gamma_0 \left/ \sum_{n=0}^{n=m} \beta_n (X^-)^n \gamma_n^{-1} \right., \quad (1)$$

где круглые скобки обозначают термодинамические активности, β_n — общие константы устойчивости хлоридных комплексов, γ_n — коэффициенты активности этих комплексов в водной фазе, γ_0 — коэффициент активности MeX_m в органической фазе.

Если есть возможность оценить коэффициенты активности, то из экстракционных данных можно по уравнению (1) определить константу экстракции. Исходя из значения K_{ex} можно количественно оценить оптимальную для экстракции область концентрации X^- . Однако такую оценку можно сделать и на основании данных по устойчивости. Для этого удобно пользоваться кривыми образования, позволяющими выделить точку или область, в которой концентрация нейтрального комплекса в водной фазе максимальна.

Константа распределения галогенида зависит от его размера и для данного металла должна увеличиваться (в случае комплексов одинакового состава) в ряду $MeCl_m < MeBr_m < MeJ_m$. Так, константы распределения $HgCl_2$, $HgBr_2$ и HgJ_2 для бензола равны 0,11; 1,12 и 45,7 (⁶). В этом же направлении растут константы устойчивости комплексов ртути (класс б) (⁵). Симбатное изменение констант устойчивости и констант распределения при переходе от хлорида к иодиру для ионов металлов класса б должно приводить к росту значений K_{ex} и D ртути в ряду Cl^- , Br^- , J^- . Действительно, при постоянной концентрации X^- экстракция $Hg(II)$ растет в этом ряду для всех органических растворителей. Для ионов класса а устойчивость и размер галогенидов в ряду Cl^- , Br^- , J^- изменяются в противоположном направлении. Поэтому рост устойчивости галогенида может не приводить к увеличению экстракции. Так, ионы Ge^{4+} и As^{3+} относятся к классу а, т. е. устойчивость их галогенидов падает от хлоридов к иодидам, а их экстракция в виде нейтральных галогенидов увеличивается в ряду Cl^- , Br^- , J^- .

Хотя экстрагирующиеся ковалентные нейтральные галогениды обладают низкой акцепторной способностью и поэтому слабо взаимодействуют с водой, энергия координационной гидратации может вносить некоторый вклад в константу распределения галогенида. Способность галогенида к донорно-акцепторному взаимодействию увеличивается с ростом заряда на металле в галогениде, т. е. при прочих равных условиях растет в ряду $J^- < Br^- < Cl^- < F^-$. Падение устойчивости комплексов от фторидов к иодидам для ионов класса а объясняется уменьшением электростатической составляющей связи $Me-X$ и сопровождается ослаблением акцепторной способности галогенида, что может приводить к увеличению его констан-

ты распределения за счет более слабого взаимодействия с водой. Для ионов класса а упрочнение связи $Me - X$ от фторидов к иодидам связано с ростом ковалентной составляющей связи и сопровождается ослаблением акцепторных свойств галогенида (этому способствует также увеличение размера лигандов), а также снижением диполь — дипольного взаимодействия с молекулами воды.

Таким образом, константа распределения нейтрального галогенида всегда увеличивается в ряду Cl^- , Br^- , I^- независимо от свойств металла. Поэтому рост устойчивости экстрагируемого комплекса в этом ряду для всех ионов класса б должен приводить к улучшению экстракционных свойств галогенида. Для галогенидов, образованных понами класса а, в общем случае нельзя предсказать характер зависимости экстракции от устойчивости комплекса. Относительное экстракционное поведение галогенидов различных металлов в общем случае можно оценить только с использованием констант экстракции.

Комплексные металлгалогенидные анионы экстрагируются благодаря образованию ионных ассоциатов с катионами. Таким катионом может быть протон, сольватированный через воду или непосредственно молекулами экстрагента, или крупный органический катион. Анионная часть ассоциата в большинстве случаев не претерпевает заметных изменений в процессе экстракции. Поэтому характер связи $Me - X$ при экстракции не меняется или мало меняется, так же как и при извлечении несольватированных нейтральных галогенидов. И в этом случае константа устойчивости должна без изменения входить в выражение для константы экстракции комплексной кислоты или соли с крупным катионом.

В работе (7) рассчитаны значения K_{ex} для серебра при извлечении из хлоридного и бромидного растворов трибутилфосфатом (ТБФ) в виде $NAgX_2 \cdot 3TBF \cdot H_2O$. Коэффициент распределения серебра выражается уравнением

$$D = K_{ex}(H^+)(X^-)^2(TBF)^3 \gamma_0 \left/ \sum_{n=0}^{n=4} \beta_n (X^-)^n \gamma_n^{-1} \right. \quad (2)$$

Как видно из этого выражения, D будем тем выше, чем выше K_{ex} и, следовательно, чем выше, при прочих равных условиях, константа устойчивости экстрагируемого комплекса. Константы экстракции позволяют сравнивать экстракционные свойства ионных ассоциатов, включающих различные металлгалогенидные анионы. Однако таких данных мало и поэтому важно оценить возможность использования для этой цели данных по устойчивости комплексов. Такое рассмотрение целесообразно провести отдельно для кислот и солей с органическими катионами.

При экстракции анионов в виде кислот кислородсодержащими растворителями большое значение имеет заряд аниона (^{8, 9}). Двухзарядные и тем более трехзарядные металлгалогенидные анионы экстрагируются значительно хуже однозарядных. Заряд комплексных галогенидных анионов, образуемых ионом любой природы, как правило, уменьшается при переходе от фторидов к хлоридам и уменьшается или остается постоянным при переходе от хлоридов к иодидам. Размер анионов одинакового состава, образованных ионом данного металла, всегда увеличивается в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- . В этом же направлении падает вероятность координатной и электростатической гидратации анионного комплекса и ее возможная энергия; здесь действуют те же закономерности, что и для нейтральных комплексов.

Устойчивость металлгалогенидных анионов, образованных ионом класса б, также увеличивается в ряду F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Следовательно, экстракция любого иона этого класса в виде комплексной кислоты должна увеличиваться в этом же ряду. Экстракционные данные подтверждают этот вывод. Извлечение металлгалогенидных кислот, образованных Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^{3+} и другими ионами класса б, возрастает при переходе от фторидных к иодид-

ным растворам. Для анионов, образованных ионом класса а, увеличение размера и возможное уменьшение заряда и энергии гидратации при переходе от фторидов к ионидам действуют на экстракцию в направлении, противоположном уменьшению устойчивости комплексов. В этом случае нельзя предсказать экстракционное поведение металлогенидных кислот, сравнивая устойчивость соответствующих комплексных анионов. Так, экстракция ацидокомплексов ионов класса а — Fe(III), Zn, Ti(IV), Mo(VI) растет в ряду F⁻, Cl⁻, Br⁻, несмотря на падение устойчивости. Таким образом, сравнительное экстракционное поведение ацидокомплексов в ряду F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻ для иона класса б можно предсказать, даже если отсутствуют количественные данные по константам устойчивости комплексов. Экстракцию комплексных кислот, образованных одноименным лигандом с различными металлами, можно сравнивать только по константам устойчивости или, что более надежно, по константам экстракции.

При экстракции комплексных анионов такими мощными экстрагентами, как высокомолекулярные амины, соли тетрафениларсония и их аналоги, размер анионов и даже их заряд (если не очень велики стерические трудности) в гораздо меньшей степени влияют на экстракцию, поскольку образующийся ассоциат все равно достаточно гидрофобен. В этом случае устойчивость комплексного аниона может играть решающую роль при оценке его экстрагируемости. В работе ⁽¹⁰⁾ приведен экспериментально составленный ряд экстракции комплексов металлов состава MeCl₄ⁿ⁻ хлоридами четвертичных аммониевых оснований: Cd > Zn > Pb > Fe(III) > > Cu > Co > Ni. Этот ряд совпадает с рядом, в котором располагается величина β_n соответствующих комплексов, т. е. константы устойчивости позволяют сравнивать экстракцию комплексов разного размера и даже в отдельных случаях разного заряда, образованных ионами любого класса. По-видимому, при экстракции крупными катионами константы экстракции комплексов близкого состава могут изменять в соответствии с изменением устойчивости комплексов, т. е. уменьшаться в ряду Cl⁻, Br⁻, J⁻ для иона класса а и увеличиваться для иона класса б. При сравнении устойчивости и экстрагируемости комплексов в виде солей с крупными катионами и кислот следует учитывать рост конкуренции за экстрагент со стороны галогеноводородной кислоты в ряду HF < HCl < HBr < HI.

При экстракции по сольватному механизму экстрагируемое соединение всегда представляет собой смешанный комплекс: его константа экстракции определяется общей константой устойчивости экстрагируемой молекулы MeX_mS_p, и ее константой распределения. Общая константа устойчивости соединения MeX_mS_p зависит от прочности связей Me—X и Me—S; последняя определяется способностью металла в галогениде MeX_m к донорно-акцепторному взаимодействию с молекулами экстрагента. Эта способность зависит от природы металла, галогена и экстрагента и в общем случае может сильно различаться для близких по устойчивости галогенидов. Кроме того, взаимное влияние лигандов при сольватации галогенида приводит к изменению прочности связей Me—X. Поэтому однозначной связи константы устойчивости галогенида любого металла с общей константой устойчивости сольвата и, следовательно, с константой экстракции ожидать трудно.

Институт геохимии и аналитической химии

им. В. И. Вернадского

Академии наук СССР

Москва

Поступило

6 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. G. Pearson, R. I. Mawby, In: Halogen Chemistry, London, 3, 1967, p. 55.
- ² S. Ahrlund, I. Chatt, N. R. Davies, Quart. Rev., 12, 265 (1958). ³ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963). ⁴ L. G. Sillem, A. E. Martell, Stability Constants of Metal—Ion Complexes, London, 1964. ⁵ G. P. Haight, In: Halogen Chemistry, London, 2, 1967, p. 351. ⁶ Y. Marcus, Acta chem. scand., 11, 329 (1957). ⁷ В. М. Левин, М. Д. Козлова, Радиохимия, 8, 533 (1966). ⁸ Р. М. Даймонд, Д. Так, Экстракция неорганических соединений, М., 1962. ⁹ Ю. А. Золотов, ЖАХ, 26, 20 (1971). ¹⁰ И. М. Иванов, Л. М. Гиндин и др., Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 4, 62 (1968).