

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

МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

По экстракции галогенидных комплексов накоплен большой материал, в том числе определены составы многих экстрагирующихся соединений. Обсуждался вопрос о связи некоторых свойств комплексов — устойчивости, заряда и гидратации, размера и других (¹⁻⁴) — с их экстракционным поведением. В этой работе сделана попытка выявить закономерности, определяющие образование того или иного экстрагируемого соединения, а также позволяющие предсказывать механизм экстракции.

Галогенидные комплексы экстрагируются в виде координационно несольватированных нейтральных соединений MeX_m (X^- — ион галогена), координационно сольватированных соединений MeX_mS_p (S — экстрагент) и комплексных анионов MeX_{m+n}^{n-} , входящих в состав ионных ассоциатов.

Для оценки механизма экстракции удобно исходить из свойств нейтральных галогенидов. Способность галогенидов к донорно-акцепторному взаимодействию, которая определяется их электронным строением, позволяет разделить соединения MeX_m на координационно насыщенные и ненасыщенные, т. е. способные к взаимодействию с другими лигандами (⁵). Координационно насыщенные соединения могут извлекаться неактивными разбавителями. Координационно ненасыщенные могут взаимодействовать с донорами L , где L — ион галогена, молекула воды или экстрагента; такие галогениды могут экстрагироваться в виде ионных ассоциатов или координационно сольватированных соединений.

Оценка возможности образования комплекса MeX_mL_i может быть сведена к оценке акцепторной способности MeX_m и донорной способности L . К сожалению, расчетные методы не дают возможности оценивать энергию вакантных орбиталей молекул на основе атомных свойств, а потенциалы ионизации могут характеризовать донорную способность лиганда в пределах одного класса соединений (⁶). Это заставляет привлечь качественные подходы координационной химии.

Данные об электронном строении и характеристиках, указывающих на слабую акцепторную способность, позволяют выделить соединения, которые могут экстрагироваться неактивными растворителями. Например, из электронного строения GeX_4 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) следует, что эти молекулы могут быть акцепторами только на σ -разрыхляющие м.о. или вакантные $4d$ -а.с. германия. Поэтому GeX_4 — слабые акцепторы. Акцепторами только на np - и nd -а.о., и $\sigma_{\text{разр}}$ -м.о. вообще являются лишь галогениды послепереходных металлов. Соединения рассматриваемого класса, как правило, кристаллизуются в виде молекулярных кристаллов с островными молекулами, имеют низкие температуры плавления (галогениды $\text{As}, \text{Sb}, \text{Ge}$) (^{7, 8}).

Координационно ненасыщенные галогениды в зависимости от условий могут образовывать соответствующие сольваты



или металлгалогенидные анионы



экстракция которых из раствора НХ нейтральным экстрагентом описывается уравнением



Коэффициенты распределения ионного ассоциата и сольвата выражаются соотношениями

$$D_a = K_{ex}^a \gamma_a^{-1} (\text{H}^+)^n (\text{X}^-)^{m+n} (\text{S})^q \bigg/ \prod_0^{m+n} \beta_i (\text{X}^-)^i \gamma_i^{-1}, \quad (4)$$

$$D_c = K_{ex}^c \gamma_c^{-1} (\text{X}^-)^m (\text{S})^p \bigg/ \sum_0^{m+n} \beta_i (\text{X}^-)^i \gamma_i^{-1}. \quad (5)$$

Здесь круглые скобки обозначают термодинамические активности, β_i и γ_i — константы устойчивости галогенидных комплексов и их коэффициенты активности в водной фазе, K_{ex}^a и K_{ex}^c — константы экстракции ассоциата и сольвата, γ_a и γ_c — их коэффициенты активности в органической фазе. Вероятность экстракции по одному или другому механизму определяется отношением

$$\frac{D_a}{D_c} = \frac{K_{ex}^a}{K_{ex}^c} \frac{\gamma_c}{\gamma_a} (\text{H}^+)^n (\text{X}^-)^n (\text{S})^{q-p}. \quad (6)$$

Вклад величины γ_c/γ_a в значение D_a/D_c может быть существенным при наличии полимеризации или диссоциации этих форм, а также в случае большой разницы в энергии взаимодействия их с разбавителем⁽⁹⁾. Чтобы рассмотреть влияние других факторов примем, что $\gamma_c/\gamma_a = 1$ и что сольватные числа для обоих механизмов близки между собой, а также выразим K_{ex} через константы устойчивости и распределения. Получим, что

$$\frac{D_a}{D_c} = \frac{P_a}{P_c} \frac{\beta_a}{\beta_c} k (\text{H}^+)^n (\text{X}^-)^n, \quad (7)$$

где P_a и P_c — константы распределения комплексной кислоты и сольвата, β_a и β_c — константы равновесия реакций (2) и (1), k — константа образования катионной части ассоциата. Величина D_a сильно зависит от заряда аниона. Если экстрагируемый металл образует двух- или многозарядный анион, величина P_a/P_c сдвигает равновесие в сторону сольватного механизма. К такому же сдвигу может приводить разбавление экстрагента неполярным разбавителем. В случае однозарядного аниона D_a и D_c могут быть сопоставимыми величинами, и решающую роль для реализации одного или другого механизма играет соотношение β_a/β_c . Именно это отношение в большинстве случаев определяет порядок величины D_a/D_c , так как, в отличие от остальных входящих в уравнение (6) и (7) параметров, значения β_a и β_c могут очень сильно меняться с изменением природы металла, галогенида и экстрагента.

Для оценки взаимодействия MeX_m с X^- и S можно использовать принцип жестких и мягких кислот и оснований (п.ж.м.к.о.)^(10, 11). В соответствии с п.ж.м.к.о. ионы металлов, образованные ими комплексы, а также лиганды делятся на жесткие (класс А), мягкие (класс Б) и пограничные. Согласно п.ж.м.к.о. жесткие кислоты предпочтительно взаимодействуют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Жесткими и мягкими галогенидами можно считать галогениды, образованные соответственно жесткими и мягкими ионами⁽¹²⁾, хотя необходимо учитывать также изменение жесткости галогенидных комплексов MeX_m

при изменении природы X . Уменьшение электроотрицательности галогенид-иона от фторида к иодиду должно приводить к уменьшению жесткости MeX_m за счет уменьшения эффективного заряда на центральном атоме, несмотря на возможный обратный перенос заряда из-за π -взаимодействия $Me \rightarrow X$ для металлов с заполненными $(n-1)d$ -а.о.

Оценку относительного сродства нейтрального галогенида к одноименным галогенид-ионам и к экстрагенту можно провести при помощи ряда, в котором галогенидные лиганды и донорные атомы экстрагентов расположены в порядке уменьшения их жесткости (увеличения мягкости) ⁽¹¹⁾: $F > O > N > Cl > Br > I > S$. Несмотря на условность ряда, он весьма полезен при оценке механизма экстракции. Жесткость и мягкость экстрагента определяется в первую очередь природой донорного атома, поэтому наиболее жесткими являются кислородсодержащие, а наиболее мягкими серусодержащие экстрагенты. В пределах одного класса в качестве меры жесткости можно использовать любую характеристику, так или иначе связанную с электронной плотностью на донорной орбитали экстрагента. Сродство жесткого MeX_m к X^- авторы ⁽¹³⁾ оценивают по параметру нуклеофильности последнего.

Возможность образования и устойчивость комплексов экстрагента с нейтральным галогенидом определяется взаимным влиянием X и S , в значительной степени обусловленным изменением заряда на центральном атоме. Поэтому сродство к жестким основаниям, например к кислородсодержащим экстрагентам, для которых существенно электростатическое взаимодействие, должно возрастать в ряду MeI_m , $MeBr_m$, $MeCl_m$. Уменьшение степени ковалентности σ -связи $Me-X$ в этом ряду может приводить к усилению связи галогенида и с мягким экстрагентом, если мал вклад π -взаимодействия металл — экстрагент ⁽¹⁴⁾.

Относительное сродство MX_m к X и S , т. е. величину β_a/β_c , можно оценить при помощи приведенного выше качественного ряда устойчивости комплексов. Фторид-ион — более жесткий лиганд, чем кислородсодержащие экстрагенты ($\beta_a \gg \beta_c$), поэтому ионы класса А экстрагируются из фторидных растворов, по-видимому, только в виде ионных ассоциатов. Так, трибутилфосфат (ТБФ) экстрагирует тантал в виде $HTaF_6$ уже при отношении $Ta:F=1:6$. Из хлоридных и бромидных растворов ионы класса А с электронной оболочкой инертных газов — Sc , редкоземельные элементы, Zr и Hf — экстрагируются из растворов с любой концентрацией галогенид-ионов по сольватному механизму, так как менее жесткие хлорид- и бромид-ионы по отношению к таким металлам являются слабыми конкурентами по сравнению, например, с ТБФ ($\beta_a < \beta_c$).

Для пограничных и жестких ионов переходных и послепереходных металлов, имеющих соответственно частично или полностью заполненные d -оболочки ($Co(II)$, Ni , $Cu(II)$, $Fe(III)$, Zn , Ga , In) значительным становится ковалентное взаимодействие с лигандами. В этом случае хлорид- и бромид-ионы являются более предпочтительными лигандами, чем более жесткие кислородсодержащие экстрагенты ($\beta_a > \beta_c$). Ни один из металлов данной группы, по-видимому, не извлекается ТБФ в виде сольвата из галогенидных растворов с концентрацией выше 3–4 моля, т. е. если концентрация X^- сравнима с концентрацией экстрагента или выше ее. Менее эффективные кислородсодержащие экстрагенты, такие как простые или сложные эфиры, извлекают все указанные элементы в виде анионных комплексов во всем интервале концентрации HCl или HBr .

Серусодержащие экстрагенты плохо экстрагируют пограничные (и тем более жесткие) ионы металлов из хлоридных, бромидных и иодидных растворов в виде сольватов, так как оптимальными лигандами даже для таких элементов, как Co , Ni или $Cu(II)$, будут лиганды достаточно жесткие. Как видно из ряда жесткости лигандов, в этой точки зрения хлорид- или бромид-ионы предпочтительнее очень мягкой серы ($\beta_a > \beta_c$).

При экстракции кислородсодержащими экстрагентами ионов класса Б сольватный механизм если и реализуется, то только при очень малых концентрациях X^- , так как для хлоридных, бромидных и тем более иодидных систем справедливо соотношение $\beta_a > \beta_c$. Оно тем более справедливо, что в случае мягких ионов эффективный положительный заряд на металле должен уменьшаться при образовании ионом нейтрального галогенида. Так, $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Au(III)$ извлекаются ТБФ в виде сольватов только при низкой концентрации хлорид-, бромид- или иодид-ионов, а для $Au(III)$ такой механизм не был обнаружен даже в случае триоктилфосфиноксиси.

Для ионов класса Б и серусодержащих экстрагентов справедливо неравенство $\beta_a < \beta_c$, так как сера является оптимальным лигандом для мягких ионов и тем более для их нейтральных галогенидов. В таких системах сольватный механизм основной еще и потому, что сера слабо протонируется, т. е. мал коэффициент k в уравнении (7). Поэтому $Ag(I)$, $Hg(II)$, $Pd(II)$ и другие элементы такого типа экстрагируются диалкилсульфидами и их аналогами в виде сольватированных нейтральных галогенидов.

Специфической особенностью наиболее распространенных экстрагентов, содержащих азот, является их относительно высокое сродство к протону. Обусловленное этим высокое значение величины k приводит к $D_a > D_c$, т. е. при экстракции большинства элементов из растворов НХ извлекаются ионные ассоциаты. Сольватный механизм возможен только для элементов, имеющих очень высокое сродство к азоту.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет с достаточной долей вероятности оценить тип экстрагирующегося соединения (механизм экстракции), исходя из свойств металла, галогенида и экстрагента и условий экстракции.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Я. Спиваков, О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, ДАН, **204**, № 4, 887 (1972); ЖАХ, **27**, 1584 (1972).
- ² Р. М. Даймонд, Д. Г. Так, Экстракция неорганических соединений, М., 1962.
- ³ Ю. А. Золотов, ЖАХ, **26**, № 1, 20 (1971).
- ⁴ Б. З. Иоффе, ДАН, **188**, № 5, 1053 (1969).
- ⁵ О. М. Петрухин, ЖНХ, **17**, № 8, 2257 (1972).
- ⁶ G. Briegleb, Elektronen - Donator - Akzeptor - Komplexe, Berlin, 1961.
- ⁷ И. Нараи-Сабо, Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969.
- ⁸ Справочник химика, **2**, М., 1971.
- ⁹ А. М. Розен, В. Г. Юркин, Д. А. Федосеев, В сборн. Химия процессов экстракции, «Наука», 1972, стр. 88.
- ¹⁰ R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., **85**, № 22, 3533 (1963).
- ¹¹ Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., 1971.
- ¹² D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, Chem. Rev., **69**, 251 (1969).
- ¹³ В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Радиохимия, **13**, № 6, 815 (1971).
- ¹⁴ К. Б. Яцмирский, ЖНХ, **15**, № 4, 925 (1970).