

УДК 541.49:542.61

ХИМИЯ

Б. Я. СПИВАКОВ, Е. С. СТОЯНОВ, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЗОЛОТОВ

КООРДИНАЦИОННАЯ ГИДРАТАЦИЯ И ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Условие экстракции любого соединения — достаточно низкая энергия его гидратации. При оценке возможности экстракции металлгалогенидного комплекса важно знать, содержит ли он во внутренней сфере молекулы воды, поскольку координационная гидратация вносит большой вклад в энергию связи комплекса с водой. При прочих благоприятных условиях легко экстрагировать комплексы, координационная сфера которых насыщена галогенидными лигандами X^- , что исключает возможность координационной гидратации. Такие комплексы могут быть нейтральными*, например GeX_4 ($X=Cl, Br, J$), или заряженными — $FeCl_4^-$, $GaCl_4^-$, $SbCl_6^-$.

Однако группа металлов экстрагируется в виде ненасыщенных по отношению к X^- , т. е. промежуточных, анионных комплексов; хорошо известна также экстракция промежуточных нейтральных комплексов ртути(II). Например, экстрагируются анионы AgX_2^- (в водном растворе существуют комплексы AgX_3^{2-} и AgX_4^{3-}); CuX_2^- (CuX_4^{3-} , $X=Cl, Br$); CdX_3^- (CdX_4^{2-} , $X=Cl, Br, J$); HgX_3^- (HgX_4^{2-} , $X=Cl, Br, J$); BiX_4^- , BiX_5^{2-} (BiX_6^{3-} , $X=Cl, Br$) и т. д. (1).

В данной работе рассмотрена гидратация и связанная с ней возможность экстракции таких промежуточных комплексов.

Прежде всего о наличии воды во внутренней сфере галогенидных комплексов различных металлов. Координационное число (к.ч.) металла с ростом числа координированных ионов X^- изменяется по-разному. Так, родий(III) образует в водных хлоридных растворах только комплексы с к.ч. 6 общего состава $[Rh(H_2O)_{6-i}Cl_i]^{3-i}$, где $i=0-6$ (2). Железо(III) может существовать в таких растворах в виде комплексов $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $FeCl_3(H_2O)_5^{2+}$, $FeCl_3(H_2O)$, $FeCl_4^-$ (3). Хлоридные и бромидные комплексы висмута(III) могут служить примером системы с минимумом к.ч.; по данным авторов, полученным совместно с Л. А. Грибовым методами к.р. и п.к. спектроскопии, в водных растворах существуют комплексы $BiX_4(H_2O)_2^-$, $BiCl_5^{2-}$ и $BiCl_6^{3-}$. Не исключено, что существуют системы, в которых к.ч. металла может только расти с ростом числа X^- в комплексе. Таким образом, рост числа ионов X^- в комплексе не всегда является просто результатом последовательного замещения молекулы воды на X^- . Промежуточные комплексы могут быть негидратированными во внутренней сфере или содержать меньшее число молекул воды, чем следует из допущения о постоянном к.ч. при различном соотношении $X : H_2O$ в комплексе.

Если комплексы не содержат координированной воды, константы их экстракции могут быть велики. Коэффициенты распределения в этих системах должны быть большими в условиях, благоприятных для существования указанных комплексов в водной фазе. По данным авторов этой работы, негидратированный во внутренней сфере комплекс $BiCl_5^{2-}$ экстрагируется аминами с высокими коэффициентами распределения. Амины и

* При экстракции иона металла M^{m+} в виде нейтрального сольвата MX_mS_p (S — молекула экстрагента) энергия гидратации координационно ненасыщенного нейтрального галогенида MX_m компенсируется энергией его сольватации молекулами S .

кислородсодержащие экстрагенты очень хорошо экстрагируют тетраэдрический анион $TlCl_4^-$ (в водном растворе существует комплекс $TlCl_6^{3-}$ ⁽⁴⁾). Комплексы $HgBr_2$ и HgJ_2 , по-видимому, не содержат воды в водных растворах; эти комплексы легко экстрагируются инертными органическими растворителями.

Однако экстрагироваться могут также комплексы, гидратированные в водном растворе. Так, хорошо экстрагируемые катионными и кислородсодержащими экстрагентами однозарядные хлоридные и бромидные комплексы ртути находятся в водных растворах в виде $HgCl_2(H_2O)_3^+$ и $HgBr_3(H_2O)^+$ ⁽⁵⁾. С отщеплением молекул воды экстрагируются анионы $SbCl_4^-$ и $InCl_4^-$, гидратированные в водном растворе. Трибутилфосфат (ТБФ) извлекает кислоту $HBiCl_4$, хотя в водном растворе существуют анионы $BiCl_4(H_2O)_2^-$; в этом случае молекулы воды замещаются ТБФ с образованием $[BiCl_4 \cdot 2ТБФ]^-$.

Из данных табл. 1 следует, что замещение молекул воды — условие хорошей экстракции комплекса $BiCl_4^-$, гидратированного в водной фазе. Относительно слабые экстрагенты — амиловый спирт и метилизобутилкетон, которые замещают только одну молекулу воды во внутренней координационной сфере металла, извлекают его с низкими коэффициентами распределения. Дихлордиэтиловый эфир, который, по нашим данным, не может заместить даже одну молекулу воды, практически не извлекает анион $BiCl_4^-$.

Можно сделать два вывода: 1) отсутствие координационной гидратации не является обязательным условием экстракции промежуточных форм; 2) молекулы координационно связанной воды в процессе экстракции должны отщепляться или замещаться молекулами нейтрального экстрагента. (Не исключена возможность и «блокировки» молекул воды молекулами нейтрального экстрагента.)

Для большинства элементов данные о наличии в их комплексах координационно связанной воды в литературе отсутствуют. Для качественной оценки возможности экстракции промежуточных комплексов можно использовать информацию о характерных для данного иона металла к.ч. и применить принцип жестких и мягких кислот и оснований (п.ж.м.к.о.) ⁽⁶⁾.

Главным условием экстракции промежуточного комплекса с отщеплением воды или негидратированного промежуточного комплекса является такое электронное строение, которое обеспечивает его сравнительно низкую способность к донорно-акцепторному взаимодействию и, следовательно, возможность существования в системе, содержащей избыток галогенид-ионов (обычные условия экстракции). Иначе говоря, наряду с высшим комплексом в системе должен существовать достаточно стабильный комплекс с меньшим к.ч. Примером таких комплексов могут служить линейные комплексы AgX_2^- и HgX_2 .

Если комплексы (в водном растворе) содержат во внутренней сфере молекулы воды, то экстрагироваться они могут только при условии, что энергия связи металл — вода достаточно мала. Данных, которые позволили бы количественно оценить энергию связи металл — вода в смешанном аквагалогенидном комплексе, в настоящее время нет. Качественный подход в соответствии с п.ж.м.к.о. говорит о том, что энергия связи молекулы воды (очень жесткого лиганда) с ионом металла должна быть в общем случае меньше для мягкого иона, чем для пограничного, и существенно меньше, чем для жесткого. Следует также учитывать, что способность к донорно-

Таблица 1

Коэффициенты распределения висмута(III) при экстракции из 0,2 M HCl

Экстрагент	Экстрагируемый комплекс	D
Трибутилфосфат	$[BiCl_4 \cdot 2S]^-$	80
Циклогексанон	$[BiCl_4 \cdot 2S]^-$	5,78
Амиловый спирт	$[BiCl_4 \cdot S \cdot H_2O]^-$	0,14
Метилизобутилкетон	$[BiCl_4 \cdot S \cdot H_2O]^-$	0,084

акцепторному и электростатическому взаимодействию, т. е. мягкость и жесткость центрального атома металла в комплексе, изменяется с ростом числа координированных галогенид-ионов или при изменении природы этих ионов (⁷). Образование в значительной степени ковалентных связей $M-Cl$ и тем более $M-Br$ и $M-I$ должно приводить к уменьшению положительного заряда на металле, а следовательно, к ослаблению потенциальной способности взаимодействия иона металла с молекулами воды.

При экстракции анионных галогенидных комплексов растворами аммиака и других катионных экстрагентов в неактивных разбавителях компенсация энергии гидратации за счет замены молекул воды на молекулы органического разбавителя невозможна. Поэтому в таких системах должны в первую очередь извлекаться промежуточные комплексы, образованные мягкими ионами, — комплексы, для которых переход в органическую фазу не связан с большой потерей энергии гидратации. Действительно, в органическую фазу легко извлечь промежуточные комплексы, образованные $Cu(I)$, $Ag(I)$, $Au(I)$, $Cd(II)$, $Hg(II)$, $Tl(III)$ и другими мягкими ионами. Если промежуточная форма стабильна в органическом растворителе и является оптимальной экстрагируемой формой, то при экстракции равновесие сдвигается в сторону образования такой формы. Это происходит, например, при экстракции серебра(I) аминами или кислородсодержащими экстрагентами, предпочтительно экстрагирующими однозарядный анион, и при извлечении галогенидов ртути(II) неактивными растворителями, в которые может переходить только нейтральный комплекс.

Такой же процесс может иметь место и в случае промежуточных и жестких ионов. Так, в органических растворителях существует комплекс $[InCl_4]^-$, в то время как в водной фазе этот анион, по-видимому, находится в виде $[InCl_4 \cdot (H_2O)_2]^-$. Однако ион индия, находящийся на границе между жесткими и пограничными ионами (⁸), должен давать более прочную связь с молекулами воды, чем мягкие ионы, что затрудняет координационную перестройку $[InCl_4 \cdot (H_2D)_2]^- \rightarrow [InCl_4]^-$. В самом деле, индий экстрагируется из хлоридных растворов катионными и нейтральными кислородсодержащими экстрагентами существенно хуже, чем $Fe(III)$ или Ga , образующие аналогичные по строению и менее устойчивые, но не содержащие воды комплексы MCl_4^- .

Отмеченные в докладе (⁹) случаи экстракции содержащих молекулу воды хлоридных комплексов платиновых металлов солями алкиламмония объясняются, по-видимому, инертностью аквакомплексов этих элементов и очень высокой экстракционной способностью используемых экстрагентов. Для такой системы может иметь значение снижение заряда комплексного аниона при замене хлорид-иона на молекулу воды.

При использовании кислородсодержащих экстрагентов или растворов катионных экстрагентов в активных разбавителях вода может замещаться на молекулы кислородсодержащего соединения. Это должно облегчить экстракцию промежуточных комплексов, образованных жесткими и пограничными ионами. В этом случае можно говорить об экстракции сольватированных анионных комплексов. Как видно было на примере экстракции висмута(III), возможность существования сольватированных анионов следует учитывать при оценке данных о механизме экстракции. С другой стороны, возможность образования сольватированных анионных комплексов позволяет в ряде случаев использовать синергетические смеси, состоящие из катионного и нейтрального экстрагентов. Замена ионов X^- на нейтральные молекулы экстрагента должна приводить к образованию анионов с низким зарядом, но достаточно гидрофобных. Действительно, смеси катионного и нейтрального экстрагента позволили эффективно извлекать из хлоридных растворов трехвалентные транслютопиевые элементы (¹⁰).

Кислородсодержащие экстрагенты и амины не извлекают промежуточные фторидные комплексы. Достаточно прочные фторидные комплексы образуют только жесткие ионы, координационная сфера которых в проме-

жучочных комплексах должна дополняться сильно связанными молекулами воды. Например, Fe(III), Al и Sc образуют в водных растворах комплексы состава MF_6^{3-} , которые не извлекаются кислородсодержащими экстрагентами, а также солями третичного или четвертичного алкиламмония, из-за высокого заряда. В то же время одно- и двухзарядные комплексы должны, по-видимому, иметь состав $MF_4(H_2O)_2^-$ и $MF_5(H_2O)^{2-}$. Отщепление молекулы воды связано с большой потерей энергии, а замещаться они будут предпочтительно более жесткими ионами F^- , чем молекулами кислородсодержащего экстрагента (7). Исключение составляет комплекс TaF_7^{2-} , который образуется не за счет замещения ионом F^- молекулы воды, а благодаря перестройке координационной сферы металла от безводного TaF_6^- к безводному TaF_7^{2-} (11).

Еще один пример использования п.ж.м.к.о. Уже упоминалось, что индий экстрагируется из хлоридных растворов хуже галлия и таллия(III). В то же время все три элемента извлекаются в органическую фазу в виде комплексов MCl_4^- , устойчивость которых возрастает в ряду $Ga < In < Tl$. Аномальное поведение индия становится понятным, если сопоставить изменение размера и мягкости ионов от Ga к Tl. Галлий — самый жесткий из трех ионов, но комплекс $GaCl_4^-$ не гидратирован, так как маленький размер иона металла препятствует присоединению к нему молекул воды. Размер ионов In и Tl(III) позволяет им присоединять к аниону MCl_4^- молекулы воды, но индий — достаточно жесткий ион и прочно их удерживает, а мягкий ион таллия(III) в комплексе $TlCl_4^-$ не гидратирован. При переходе от хлоридного комплекса индия к бромидному энергия связи металл — вода должна уменьшаться. Поэтому комплекс $InBr_4^-$ хотя, по-видимому, и гидратирован (12), но экстрагируется лучше более прочного $InCl_4^-$. Еще лучше экстрагируется самый малопрочный, но не гидратированный (13) анион InJ_4^- .

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

Поступило
2 X 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин, Экстракция галогенидных комплексов металлов, «Наука», 1973. ² Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. 2, М., 1969, стр. 450. ³ И. И. Антипова-Каратаева, Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, ЖНХ, т. 9, № 7, 1712 (1964). ⁴ J. E. D. Davies, D. A. Long, J. Chem. Soc., 1968, 2050. ⁵ G. V. Deacon, Rev. Pure Appl. Chem., v. 12, № 2, 189 (1968). ⁶ Ф. Басоло, Р. Пирсон, Механизмы неорганических реакций, М., 1971. ⁷ О. М. Петрухин, Б. Я. Спиваков, Ю. А. Золотов, ДАН, т. 214, № 3, 594 (1974). ⁸ Б. Я. Спиваков, О. М. Петрухин, Ю. А. Золотов, ЖАХ, т. 27, № 8, 1584 (1972). ⁹ Л. М. Гиндин, С. Н. Ивакова и др., XV Международн. конф. по координационной химии. Тез. докл., «Наука», 1973, стр. 400. ¹⁰ Б. Ф. Мясоедов, Б. Я. Спиваков и др., ЖНХ, т. 19, № 4 (1974). ¹¹ E. L. Muetterties, C. M. Wright, Quart. Rev., v. 21, № 1, 109 (1967). ¹² L. A. Woodward, A. A. Nord, J. Chem. Soc., 1955, 2655. ¹³ L. A. Woodward, G. N. Singer, J. Chem. Soc., 1958, 746.