

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗЕ ПРИ КАТИОНООБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ СОЛЯМИ ТЕТРАФЕНИЛБОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Н. В. Гудкова, В. И. Кузьмин, Д. В. Кузьмин*, М. Н. Лескив

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», ул. Академгородок 50/24, Красноярск, 660036 Россия
e-mail: kuzmin@icct.ru

Поступило в Редакцию 11 февраля 2019 г.

После доработки 11 февраля 2019 г.

Принято к печати 24 апреля 2019 г.

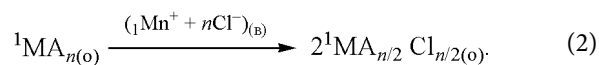
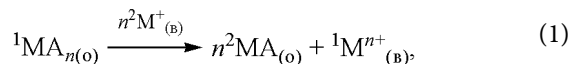
Установлено значительное извлечение хлоридов кальция и иттрия растворами соответствующих тетрафенилборатов в трибутилфосфате, обусловленное образованием в органической фазе смешанных комплексных соединений. Показано, что тетрафенилбораты лития, кальция и иттрия в значительной степени диссоциированы в органической фазе на ионы. Процесс исследован кондуктометрическим методом. На основании полученных данных предположено, что причиной образования смешанных галогенидных комплексов является высокая энергия сольваторазделенных ионных пар в органических растворах $[\text{CaL}_n]^{2+}(\text{A}^-)_2$ и $[\text{YL}_m]^{3+}(\text{A}^-)_3$, которая существенно снижается при обмене крупных тетрафенилборат-анионов на небольшие хлорид-анионы, возможно, с образованием сольваторазделенных ионных пар с меньшим зарядом катионной части комплекса $[\text{CaL}_{n-1}\text{Cl}]^+\text{A}^-$ или $[\text{YL}_{m-2}\text{Cl}_2]^+\text{A}^-$.

Ключевые слова: экстракция, электропроводность, смешанно-лигандные соли металлов

DOI: 10.1134/S0044460X19080171

Ранее нами было исследована возможность экстракции однозарядных катионов металлов из смеси с многозарядными. Для этой цели было предложено использовать структурно-затрудненные катионообменные экстрагенты, в частности соли тетрафенилборной кислоты [1–3]. Было предположено, что в таких системах в органической фазе устойчивость солей многозарядных катионов MA_n должна снижаться по сравнению с соответствующими соединениями однозарядных катионов металлов MA из-за стерических факторов, что обеспечивает повышение извлечения однозарядных катионов металлов [реакция (1)]. Предполагалось также, что стерические затруднения при образовании солей с многозарядными катионами металлов могут привести не только к повышению избирательности извлечения низкозаряженных катионов, но и к соэкстракции нейтральных солей металлов

с извлечением в органическую фазу стерически незатрудненных неорганических анионов, например Cl^- , по реакции (2) с образованием смешанно-лигандных солей.

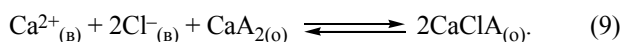


Здесь и далее символы (в) и (о) обозначают принадлежность компонента к водной или органической фазам соответственно.

Процесс образования смешанно-лигандных солей представляет отдельный интерес. По классификации экстракционных процессов [4], за основу которой приняты характер межфазного распределения вещества и тип химической реакции, образование смешанно-лигандных солей может быть отнесено к бинарной экстракции. До настоящего

гируемый анион входит во внутреннюю координационную сферу комплекса, и $[MA_{(n-1)}]^{+}X^{-}$, подобное $[R_4N]^{+}X^{-}$, когда неорганический анион находится во внешней координационной сфере.

Для исследования процесса образования смешанно-лигандных солей в качестве структурно-затрудненного экстрагента использовали соли тетрафенилборной кислоты – $H[B(C_6H_5)_4]$ в трибутилфосфате. Трибутилфосфат выбран из-за его значительной сольватирующей способности по отношению к катионам металлов, что обеспечивает высокую растворимость тетрафенилборатов в органической фазе. На рис. 1 приведены изотермы экстракции хлоридов кальция и иттрия соответствующими тетрафенилборатами в 50%-ном растворе трибутилфосфата в толуоле (кривые 1, 2), а также, для сравнения, этих же солей – 50%-ным раствором трибутилфосфата в толуоле (кривые 3, 4). Из приведенных данных видно, что для систем с тетрафенилборатами наблюдается значительный рост извлечения хлоридов кальция и иттрия по сравнению с 50%-ным трибутилфосфатом. Причем этот эффект более выражен для двухзарядного кальция, для которого в условиях проведения эксперимента достигается насыщение экстрагента почти на 50% с образованием смешанного комплексного соединения [реакция (9)] при увеличении концентрации хлорида кальция в водной фазе до 6 г-экв/л.



Для иттрия процесс, теоретически, более многообразен и может приводить к образованию смешанных комплексов двух типов: $YClA_2$ и $Y(Cl)_2A$. Установлено, что процесс осложнен электролитической диссоциацией продуктов реакции, о чем свидетельствует высокая электропроводность экстрактов, которая соизмерима с электропроводностью водных растворов солей близкой концентрации. Для упрощения эксперимента образование смешанных комплексов исследовано кондуктометрическим методом в однофазной системе при смешивании раствора тетрафенилбората металла и его хлоридной соли в трибутилфосфате.

На рис. 2 представлена зависимость электропроводности органических растворов от мольной доли солей $Ca[B(C_6H_5)_4]_{2\text{сольв}(о)}$ и $CaCl_{2\text{сольв}(о)}$,

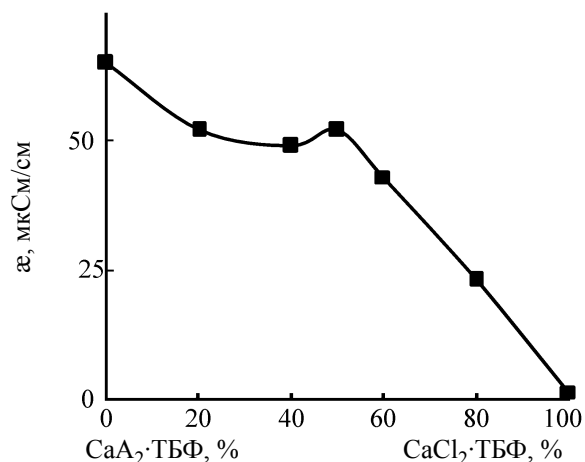
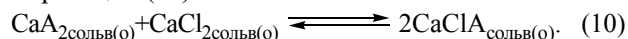


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности растворов $Ca[B(C_6H_5)_4]_2$ и $CaCl_2$ в трибутилфосфате (ТБФ) от их мольного отношения, $c\{Ca[B(C_6H_5)_4]_2\} + c(CaCl_2) = 0.02$ моль/л.

полученная методом изомольных серий, когда электропроводность растворов используется в качестве измеряемого свойства раствора. Поскольку собственная проводимость раствора хлорида кальция мала по сравнению с тетрафенилборатом кальция [$\lambda_{CaCl_2(о)} = 0.08$ и $3.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно], то изменения в системе особенно хорошо видны. Зависимость носит сложный характер. Значение электропроводности, полученное в точке ее перегиба, соответствует составу комплекса 1:1 ($CaClA_{\text{сольв}}$), а ее резкий перелом свидетельствует о достаточно большой величине константы равновесия реакции (10).



Здесь индекс «сольв» обозначает сольватацию компонента молекулами трибутилфосфата.

Из полученных данных видно, что смешанное соединение, также как и тетрафенилборат, достаточно хорошо диссоциирует на ионы, что обуславливает высокую электропроводность растворов при добавлении хлорида кальция вплоть до концентрации, отвечающей образованию комплекса $CaClA$. Это хорошо видно также из зависимостей удельной электропроводности (χ) растворов от концентрации хлорида кальция в трибутилфосфате при постоянной исходной концентрации тетрафенилбората кальция (рис. 3). Так, с ростом концентрации хлорида кальция в растворе электропроводность раствора тетрафенилбората резко

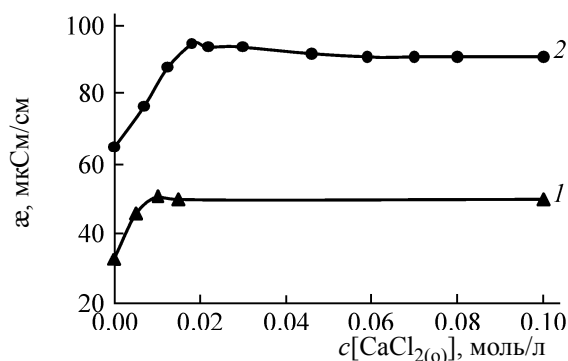
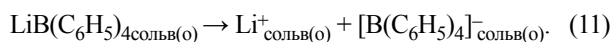


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности растворов $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ от концентрации хлорида кальция в трибутилфосфате. $c\{\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\} = 0.01$ (1), 0.02 моль/л (2).

возрастает, несмотря на пренебрежимо малые значения электропроводности добавляемого хлорида кальция в трибутилфосфате. Значительное увеличение электропроводности (более чем в 1.5 раза) наблюдается до соотношения концентрации солей, соответствующего образованию смешанного соединения состава 1:1 [реакция (9)] – 0.01 моль/л (кривая 1) и 0.02 моль/л (кривая 2).

Для оценки степени электролитической диссоциации тетрафенилбората кальция, а также его смешанной хлоридной соли получены зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации солей в 50%-ном растворе трибутилфосфата в толуоле (рис. 4). Для сопоставления приведены также данные для однозарядного тетрафенилбората лития.

Для катиона лития зависимость в широком диапазоне концентраций соли линейна, что отвечает достаточно глубокой электролитической диссоциации соли по схеме (11).



Тем не менее, по сравнению с водными растворами электропроводность ниже приблизительно на порядок. Причиной этому может быть не столько высокая вязкость органических растворов, сколько, вероятно, диссоциации с образования устойчивых ионных тройных соединений по реакции (12) в условиях низкой диэлектрической проницаемости растворов трибутилфосфата ($\epsilon = 6.8$) по сравнению с водой. Соответственно, это сразу обеспечивает снижение концентрации ионов в 3 раза и, дополнительно, зна-

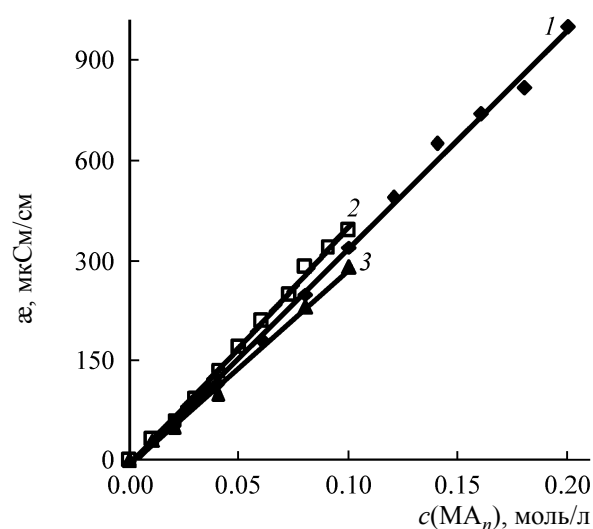
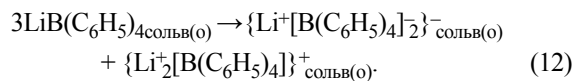


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности тетрафенилборатов лития и кальция от их концентрации в 50%-ном растворе трибутилфосфата в толуоле. 1 – $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, 2 – $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, 3 – $\text{CaCl}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$.

чительное снижение их подвижности за счет увеличения размеров.



Если это имеет место в системе, то такие ионные тройные соединения устойчивы в широком диапазоне концентраций соли. По крайней мере, по данным рис. 3, отклонения от линейности зависимости электропроводности раствора от концентрации литиевой соли не наблюдается в диапазоне концентраций от 0.01 до 0.2 моль/л, что имело бы место при неполной диссоциации соли и изменении подвижности ионов. Косвенно, свидетельство образования ионов, сольватированных исходными недиссоциированными ионными парами, установлено нами при изучении электропроводности растворов комплексных хлоридов скандия с молекулярным иодом в трибутилфосфате [8].

Для смешанного хлоридно-тетрафенилборатно-госольватированного комплекса очевидно, что электролитическая диссоциация идет по реакции (13) по одной ступени.



Диссоциацией хлоридного катионного комплекса по второй ступени в рассматриваемых условиях можно пренебречь. Это следует из общей слабой диссоциации CaCl_2 в растворах трибутил-

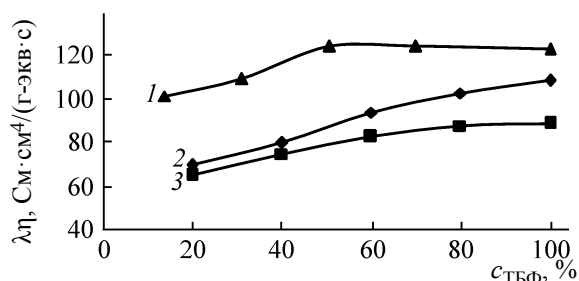
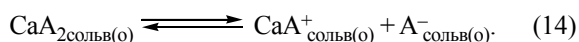


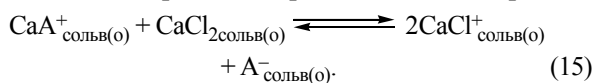
Рис. 5. Зависимость произведения $\lambda\eta$ от концентрации трибутилфосфата. 1 – 0.02 н. $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, 2 – 0.02 н. $\text{Ca}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, 3 – 0.02 н. $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$; растворитель – дибутилфталат.

фосфата в исследуемой области концентрации солей (0.001–0.2 М.) и того факта, что константа диссоциации по первой ступени всегда выше, чем по второй, $K_{\text{CaCl}_2} > K_{\text{CaCl}^+}$.

Близость зависимостей 1 и 2 на рис. 4 свидетельствует о практически одинаковой электроподвижности сольватированных катионов $\text{Li}^+_{\text{сольв(о)}}$ и $\text{CaCl}^+_{\text{сольв(о)}}$ в этих растворах. Незначительно отличается от них и зависимость электропроводности тетрафенилбората кальция (CaA_2) от концентрации соли, что, вероятно, обусловлено, также как и для смешанного комплекса кальция, диссоциацией соли по первой ступени по реакции (14).



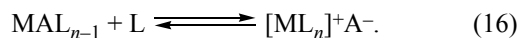
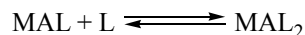
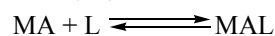
Соответственно, при образовании смешанных комплексов по реакции (15) из 1 моля диссоциированной соли $[\text{CaA}^+]_{\text{сольв}} \text{A}^-_{\text{сольв}}$ образуется 2 моля диссоциированных комплексов $[\text{CaCl}^+]_{\text{сольв}} \text{A}^-_{\text{сольв}}$, что и приводит к почти 2-кратному увеличению электропроводности в эксперименте, представленном на рис. 3.



В исследованных выше процессах мы не рассматривали важнейшую их составляющую – сольватацию трибутилфосфатом. Вместе с тем, видимо, сольватация солей объемными органическими молекулами существенно способствует диссоциации солей на ионы в растворах с относительно низкой диэлектрической проницаемостью растворов. Величина ϵ для трибутилфосфата почти в 15 раз ниже, чем для воды, и, тем не менее, оказалось, что тетрафенилбораты щелочных и ще-

лочноеземельных металлов в этом растворителе в значительной степени диссоциированы на ионы.

Рассмотрим сольватацию исследуемых солей металлов в органической фазе более подробно. Этот процесс можно представить в виде реакций последовательного присоединения молекул трибутилфосфата к соли (16).



Очевидно, присоединение первых молекул электронодонора по свободным координационным местам металла не скажется существенно на электропроводности растворов. На последней стадии сольватации прямой контакт между катионом и анионом разрывается, и анион вытесняется лигандом во внешнюю координационную сферу с образованием сольваторазделенной ионной пары. Это требует значительных энергетических затрат и, видимо, константа равновесия последнего процесса будет существенно меньше констант предыдущих стадий. Соответственно, образование сольваторазделенных пар будет сопровождаться их частичной или полной диссоциацией по реакции (17) и резким возрастанием электропроводности.



При значительном сдвиге равновесия в сторону образования внешнесферного комплексного соединения эквивалентная электропроводность (λ) будет практически постоянной и независимой от концентрации электронодонора (при условии постоянства ϵ , вязкости раствора и стабилизации структуры и состава ионов). В этой связи зависимость электропроводности от состава растворов может служить критерием образования внешнесферного комплексного соединения.

На рис. 5 представлена зависимость произведения электропроводности на вязкость ($\lambda\eta$) от концентрации трибутилфосфата для тетрафенилборатов лития, натрия и кальция. Измерения проводили в системе с постоянной диэлектрической постоянной раствора – дибутилфталат– трибутилфосфат, а изменение вязкости η учитывали введением вместо эквивалентной электропроводности

λ произведения электропроводности на вязкость $\lambda\eta$ (для учета изменения подвижности ионов при изменении вязкости по известному соотношению Вальдена–Писаржевского [9, 10]).

Видно, что для исследуемых солей произведение $\lambda\eta$ несколько возрастает с увеличением концентрации трибутилфосфата и стабилизируется при его содержании >50%, что косвенно свидетельствует о достижении постоянства состава комплексов и образования сольваторазделенных пар. В этих же условиях зависимости удельной электропроводности солей становятся линейными от их концентрации в связи со значительной электролитической диссоциацией комплексов.

В заключение обсуждения данной системы необходимо отметить, что обнаруженное образование смешанных хлоридных комплексов многозарядных катионов кальция и иттрия, не характерное для катионообменной экстракции, нельзя связать, видимо, с влиянием крупных тетрафенилборат-анионов друг на друга в исходном комплексе. Как было установлено, тетрафенилбораты диссоциируют в органической фазе на ионы, что, по крайней мере, для катиона кальция исключает влияние этого фактора. Причем ионную диссоциацию также нельзя объяснить влиянием друг на друга тетрафенилборат-анионов, поскольку она имеет место также для солей однозарядных катионов лития и натрия. Возможно, основной причиной образования смешанных галогенидных комплексов является высокая энергия сольваторазделенных ионных пар в органических растворах $[\text{CaL}_n]^{2+}(\text{A}^-)_2$ и $[\text{YL}_m]^{3+}(\text{A}^-)_3$, которая существенно снижается при обмене крупных тетрафенилборат-анионов на небольшие хлорид-анионы, возможно, с образованием сольваторазделенных ионных пар с меньшим зарядом катионной части комплекса $[\text{CaL}_{n-1}\text{Cl}]^+\text{A}^-$ или $[\text{YL}_{m-2}\text{Cl}_2]^+\text{A}^-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали химические реагенты квалификации ХЧ и ЧДА. Соли тетрафенилборной кислоты получали трехкратной обработкой раствора тетрафенилбората натрия в толуоле с добавками трибутилфосфата водными растворами хлоридов соответствующих металлов с последующим промыванием органического раствора водой, для отмычки соэкстрагировавшихся хлоридов металлов.

Для определения концентрации полученных солей и оценки чистоты продуктов реакции органическую фазу обрабатывали 2 М раствором соляной кислоты при равном отношении водной и органической фаз и анализировали водный экстракт на содержание металлов атомно-абсорбционным методом. Предварительно установлено, что одного контакта достаточно для полной рекстракции металлов.

Электропроводность органических и водных растворов измеряли кондуктометром типа ОК 102/1 (Венгрия) при постоянной температуре. Вязкость растворов измеряли капиллярным стеклянным вискозиметром ВПЖ-2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuz'min V.I., Gudkova N.V. // Theor. Found. Chem. Eng. 2008. Vol. 42. N 5. P. 703. doi 10.1134/S0040579508050382
2. Kuz'min V.I., Gudkova N.V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2015. Vol. 33. N 2. P. 183. doi 10.1080/07366299.2014.977047
3. Kuz'min, V.I., Kuzmina V.N., Gudkova N.V., Kuz'min D.V. // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 180. N 9. P. 221. doi 10.1016/j.hydromet.2018.08.001
4. Кузьмин В.И., Холькин А.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1989. № 2. С. 3.
5. Юхин Ю.М., Левин И.С., Леонтьев Е.Г., Ворсина И.А. // Изв. СО АН СССР. 1974. № 5. Т. 12. С. 44.
6. Юхин Ю.М., Левин И.С. // Изв. СО АН СССР. 1974. № 5. Т. 12. С. 50.
7. Левин И.С., Юхин Ю.М., Ворсина И.А. // Изв. СО. АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. № 9. Вып. 4. С. 81.
8. Кузьмин В.И., Кузьмина А.А. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 12. С. 2052; Kuz'min V.I., Kuz'mina A.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 89. N 12. P. 2865. doi 10.1134/S1070363217120179
9. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. С. 206.
10. Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. С. 326.

Formation of Mixed-Ligand Metal Salts in Organic Phase at Cation-Exchange Extraction with Tetraphenylboronic Acid Salts

N. V. Gudkova, V. I. Kuzmin, D. V. Kuzmin*, and M. N. Leskiv

Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center «Komi Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences», ul. Akademgorodok 50/24, Krasnoyarsk, 660036 Russia

**e-mail: kuzmin@icct.ru*

Received February 11, 2019; revised February 11, 2019; accepted April 24, 2019

A significant extraction of calcium and yttrium chlorides by solutions of the corresponding tetraphenylborates in tributyl phosphate was revealed due to the formation of mixed complex compounds in the organic phase. It was shown that lithium, calcium, and yttrium tetraphenylborates are largely dissociated in the organic phase into ions. The process was studied by conductometric method. Based on the data obtained, it was assumed that the cause of the formation of mixed halide complexes is the high energy of the solvated ion pairs $[\text{CaL}_n]^{2+}(\text{A}^-)_2$ and $[\text{YL}_m]^{3+}(\text{A}^-)_3$ in organic solutions, which significantly decreases during the exchange of large tetraphenylborate anions to small chloride anions, possibly with the formation of solvated ion pairs with a lower charge of the cationic part of the complex $[\text{CaL}_{n-1}\text{Cl}]^+\text{A}^-$ or $[\text{YL}_{m-2}\text{Cl}_2]^+\text{A}^-$.

Keywords: extraction, electrical conductivity, mixed ligand metal salts