Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLVI, вып. 3, 1966 г.

УДК 542.61; 541.486

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) С НАФТЕНОВЫМИ КИСЛОТАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Л. В. Шихеева

Нафтеновые кислоты являются хорошими экстрагентами для ионов тяжелых цветных металлов, причем каждый ион металла экстрагируется в определенной области значений pH. Было показано, что ионы меди Cu^{2+} начинают экстрагироваться при pH, равном 3,2—3,7 [Fletcher, Wilson, 1961; Шихеева, 1963], в зависимости от концентрации меди в водной фазе, концентрации нафтеновой кислоты в органической фазе и соотношения $C_{Cu^{2+}}$ $C_{H_2R_2}$.

Целью настоящей работы является выяснение характера частиц, в виде которых Cu^{2+} присутствует в органическом разбавленном растворе.

Медь относится к первому переходному ряду периодической системы. Ион Cu^{2+} обладает электронной конфигурацией $3s^2p^6d^9$. Согласно теории поля лигандов, пять d-орбит в октаэдрическом окружении расщепляются на две группы t_{2g} и e_g. Первая группа обладает более низкой энергией. Она состоит из трех несвязывающих орбит, полностью занятых шестью электронами. Две орбиты e_g являются разрыхляющими. Одна из них расположена в плоскости xy ($d_{x^2-y^2}$) и направлена по линиям связи в этой плоскости. Вторая d_{z^2} направлена по координате z. Согласно рентгеноструктурному анализу, длина связей в плоскости xy, как правило, меньше, чем по оси z. Так как d-подуровень является дефектным, то электронное облако искажено и не имеет строго сферической конфигурации. Вследствие этого в октаэдрических комплексах положение лигандов не равноценно. Лиганды в плоскости xy связаны более прочно с ионом меди и имеют более короткие связи, а по координате z связи более длинные и прочность их соответственно ниже. По той же причине комплексы с координационным числом 4 чаще имеют плоскую конфигурацию вместо тетраэдрической. Наличие или отсутствие лигандов по оси z и прочность их связи с центральным атомом должна зависеть как от природы лиганда, так и от полярности среды, в которой находится комплекс. В растворе комплекса координата z может быть занята молекулами растворителя или молекулами и ионами вещества, играющего роль лиганда.

Для ионов Cu^{2+} известно большое число комплексов как с неорганическими, так и органическими лигандами. Эти комплексы обладают различной прочностью [Stability constans ..., 1957; 1958]. Среди них есть комплексы с муравьиной, уксусной, пропионовой кислотами. Поэтому закономерно предположение о том, что нафтеновые кислоты также

способны образовывать комплексные соединения с ионами меди (II). Эти комплексные соединения должны иметь бóльшую прочность в малополярной углеводородной среде, чем в водном растворе, так как конкуренция между нафтеновой кислотой и молекулами углеводорода за вхождение во внутреннюю сферу не в пользу углеводородов.

В данной работе рассмотрены зависимость коэффициентов распределения при экстракции меди (II) от pH раствора и концентрации нафтеновой кислоты, а также зависимость концентрации меди в органической фазе от концентрации меди в водной фазе при постоянном отношении $[H_2R_2]^{x+1}\ [H^+]^2$

Нафтеновые кислоты очищались и подготавливались по ранее известной методике [Шихеева, 1963]. В опытах по экстракции использовалась фракция с температурой кипения 159—163° С (при $p = 7$ *мм рт. ст.*). Средний молекулярный вес этой фракции, найденный титрованием спиртовым раствором щелочи в спирто-водном растворе, составляет 215. По-видимому, фракция содержит в основном кислоты $C_{12}H_{23}COOH$ и $C_{13}H_{25}$ COOH с преобладанием первой. Молекулярный вес, определенный в бензоле криоскопическим методом, свидетельствует о димерном состоянии нафтеновых кислот в органическом растворе. В качестве растворителя для органической фазы использован бензин с температурой кипения 70—110° С.

Водные растворы готовились из медного купороса марки ХЧ.

Опыты по экстракции проводили в закрытом сосуде для потенциометрического титрования при механическом перемешивании. В сосуд помещали 50 *мл* водного раствора медного купороса, подкисленного серной кислотой до pH = 3. Объем вводимой щелочи не превышал 2—3 *мл*. Во время экстракции значение pH контролировали стеклянным электродом и ламповым потенциометром ЛП-5. На анализ отбирали пробы по 0,2—0,5 *мл*.

Анализ на содержание меди проводили нефелометрическим методом [Йоу, 1935] с K_4 [Fe (CN)$_6$]. Пробы органической фазы предварительно реэкстрагировались разбавленным раствором серной кислоты. Результаты опытов сведены в таблицу.

Распределение ионов меди между органической и водной фазами при экстракции нафтеновыми кислотами в бензиновом растворе при $v_{вод} : v_{орг} = 2 : 1$

Серия опытов	pH	Равновесная концентрация Cu^{2+}, *г-ион/л*		α	lg α
		Водная фаза	Органическая фаза		
	Исходная концентрация Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, H_2R_2 0,25 *моль/л*				
1	3,70	$3{,}40 \cdot 10^{-3}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,94	—0,027
	3,97	$2{,}61\ 10^{-3}$	$4{,}70 \cdot 10^{-3}$	1,80	+0,255
	4,09	$1{,}30 \cdot 10^{-3}$	$7{,}02 \cdot 10^{-3}$	5,40	0,732
	4,70	$0{,}27 \cdot 10^{-3}$	$9{,}98 \cdot 10^{-3}$	37,00	1,568
	Исходная концентрация Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, H_2R_2 0,5 *моль/л*				
2	3,90	$4{,}86 \cdot 10^{-3}$	$0{,}24 \cdot 10^{-3}$	0,05	—1,302
	4,07	$4{,}79 \cdot 10^{-3}$	$0{,}43 \cdot 10^{-3}$	0,09	—1,045
	4,32	$3{,}80 \cdot 10^{-3}$	$2{,}28 \cdot 10^{-3}$	0,60	—0,222
	4,48	$3{,}40 \cdot 10^{-3}$	$3{,}26 \cdot 10^{-3}$	0,96	—0,017
	4,67	$1{,}73 \cdot 10^{-3}$	$6{,}50 \cdot 10^{-3}$	3,73	+0,575
	5,05	$0{,}48 \cdot 10^{-3}$	$9{,}15 \cdot 10^{-3}$	19,20	1,283

Продолжение табл.

Серия опытов	pH	Равновесная концентрация Cu^{2+}, *г-ион/л*		α	lg α
		Водная фаза	Органическая фаза		
	Исходная концентрация Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, H_2R_2 0,25 *моль/л*				
3	4,30	$4{,}90 \cdot 10^{-3}$	$0{,}20 \cdot 10^{-3}$	0,04	−1,398
	4,50	$4{,}80 \cdot 10^{-3}$	$0{,}37 \cdot 10^{-3}$	0,07	−1,156
	4,58	$4{,}40 \cdot 10^{-3}$	$1{,}01 \cdot 10^{-3}$	0,23	−0,638
	4,95	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$	$5{,}31 \cdot 10^{-3}$	2,26	+0,354
	5,28	$0{,}14 \cdot 10^{-3}$	$9{,}8 \cdot 10^{-3}$	12,50	1,097
	Исходная концентрация Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-3}$ *г-ион/л*, H_2R_2 0,25 *моль/л*				
4	3,55	$8{,}40 \cdot 10^{-3}$	$2{,}94 \cdot 10^{-3}$	0,35	−0,456
	3,71	$6{,}30 \cdot 10^{-3}$	$7{,}42 \cdot 10^{-3}$	1,18	0,068
	3,99	$2{,}71 \cdot 10^{-3}$	$1{,}49 \cdot 10^{-2}$	5,50	0,740
	4,35	$1{,}38 \cdot 10^{-3}$	$1{,}72 \cdot 10^{-2}$	12,50	1,097
	Исходная концентрация Cu^{2+} $5 \cdot 10^{-2}$ *г-ион/л*, H_2R_2 0,25 *моль/л*				
5	3,50	$4{,}07 \cdot 10^{-2}$	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	0,43	−0,368
	3,68	$3{,}50 \cdot 10^{-2}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	0,87	−0,060
	3,97	$2{,}27 \cdot 10^{-2}$	$5{,}45 \cdot 10^{-2}$	2,40	+0,380
	4,83	$0{,}14 \cdot 10^{-2}$	$9{,}30 \cdot 10^{-2}$	66,30	1,822
	Исходная концентрация Cu^{2+} $1 \cdot 10^{-1}$ *г-ион/л* H_2R_2 0,25 *моль/л*				
6	3,40	$8{,}3 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{-2}$	0,41	−0,387
	3,52	$7{,}5 \cdot 10^{-2}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	0,60	−0,222
	3,68	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	$7{,}86 \cdot 10^{-2}$	1,31	+0,117
	3,92	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	$8{,}9 \cdot 10^{-2}$	1,56	0,193

Все опыты по экстракции проводили при условии, что концентрация нафтеновой кислоты (H_2R_2) многократно превышала максимально возможную концентрацию меди в органической фазе. Это позволило с известным приближением считать концентрацию H_2R_2 в органической фазе величиной постоянной и равной исходной концентрации H_2R_2. Исключением можно считать серию 6, где концентрация H_2R_2 того же порядка, что и концентрация меди в органической фазе.

Равновесие экстракции ионов меди Cu^{2+} можно выразить уравнением

$$Cu^{2+} + (x+1)H_2R_2 \rightleftarrows CuR_2xH_2R_2 + 2H^+. \quad (1)$$

Константа равновесия этого процесса

$$K = \frac{[CuR_2 \cdot xH_2R_2]\,[H^+]^2}{[Cu^{2+}]\,[H_2R_2]^{x+1}}. \quad (2)$$

Если в выражении (2) отношение $[CuR_2xH_2R_2]$ $[Cu^+]$ заменить коэффициентом распределения α и затем прологарифмировать, то при постоянстве концентрации H_2R_2 получим

$$\lg \alpha = \lg C + 2\text{pH}, \quad (3)$$

где

$$\lg C = \lg K + (x+1)\lg [H_2R_2].$$

На рис. 1 дана зависимость lg α от pH для нескольких серий опытов различных либо по концентрации H_2R_2 в органической фазе (серии *1*, *2*, *3*), либо концентрации Cu в исходном водном растворе (серии *1*, *4*). Она имеет линейный характер, причем угловой коэффициент α колеблется от 2,0 до 2,5. Эти данные подтверждают уравнение (1) по числу участву-

ющих ионов H^+ По-видимому, при большом относительно меди избытке H_2R_2 основные соли не образуются.

С точки зрения состава соединений меди, образующихся в органической фазе, представляет также интерес определение числа молекул H_2R_2, участвующих в равновесии (1), т. е. определение $(x + 1)$. При постоянном значении pH

$$\lg \alpha = \lg C' + (x + 1) \lg [H_2R_2], \qquad (4)$$

где

$$\lg C' = \lg K + 2\text{pH}.$$

В зависимости $\lg \alpha$ от $\lg [H_2R_2]$, приведенной на рис. 2 для pH, равной 4,1 и 4,4, угловой коэффициент составляет 2,7—2,85. Такую величину коэффициента α можно истолковать двояко. Если предположить образование искаженного октаэдрического комплекса, то повышенная электронная плотность по координате z должна привести к образованию некоторой смеси октаэдрического и плоского комплексов соответственно числу частиц 6 и 4. В этом случае состав частиц, присутствующих в органической фазе, можно выразить формулами

$$Cu(HR_2)_2 \cdot H_2R_2 \text{ и } Cu(HR_2)_2.$$

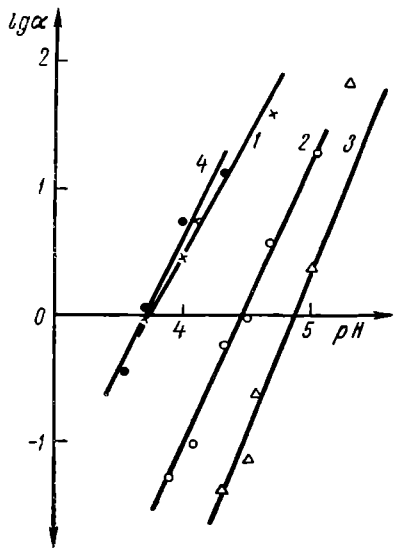


Рис. 1. Зависимость $\lg \alpha$ от pH водного раствора.

Номера кривых соответствуют номерам серий в таблице.

Возможно и другое объяснение. В органической фазе, благодаря ее малой полярности, становится вероятным процесс полимеризации. Ж. Рюдбергом [Rydberg, 1956] показано, что этот процесс должен отразиться на ходе изотермы экстракции. При постоянстве отношения $[H_2R_2]^{x+1}$ $[H^+]^2$ из уравнения (2) следует

$$\lg [CuR_2 \cdot xH_2R_2] = \lg[Cu^{2+}] + \lg C'', \qquad (5)$$

где

$$\lg C'' = \lg \frac{[H_2R_2]^{x+1}K}{[H^+]^2}.$$

Следовательно, между логарифмическими концентрациями меди в водной и органической фазах должна быть линейная зависимость, причем при отсутствии полимеризации $\alpha = 1$. Если в органической фазе имеет место полимеризация, то угловой коэффициент будет выше. При постоянном отношении $[H_2R_2]^{x+1}$ $[H^+]^2$ и $x + 1$ 2,8 угловой коэффициент равен 1,2 (рис. 3), что свидетельствует о полимеризации в органической фазе. Если предположить димеризацию, вполне оправданную при избытке нафтеновой кислоты, то можно считать, что она протекает за счет спаривания одиночных электронов подуровня d. Это должно частично восстановить сферическую симметрию электронного облака, ибо орбиты e_g оказываются полностью занятыми. Состав димеров выражается в этом случае формулами

$$Cu_2R_4 \cdot 3H_2R_2 \text{ или } Cu_2(HR_2)_4 \cdot H_2R_2,$$

а их структуру можно представить в виде двух октаэдров, соединенных по координате

В условиях опытов димеризация, по-видимому, протекает частично, и кроме димерных молекул существуют простые октаэдрические комплексы состава $Cu(HR_2)_2 \cdot H_2R_2$. По величине углового коэффициента можно приблизительно считать, что доля димеров в органической фазе составляет

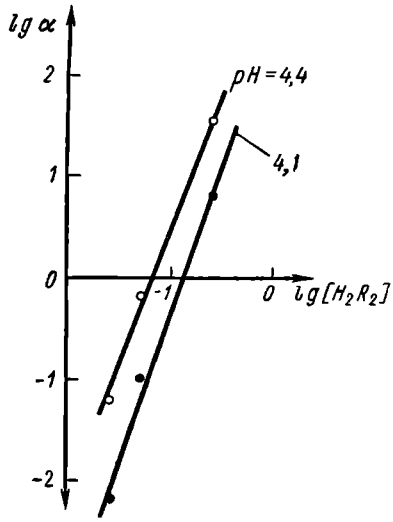


Рис. 2. Зависимость $\lg \alpha$ от $\lg [H_2R_2]$ в органической фазе.

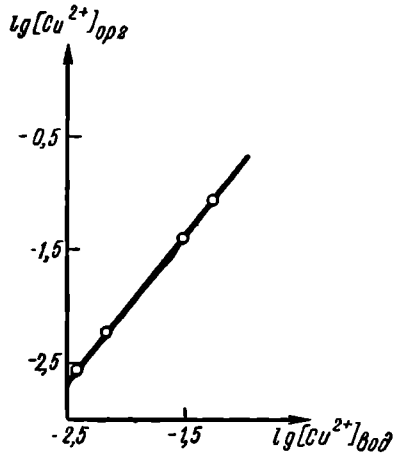


Рис. 3. Зависимость $\lg [Cu^{2+}]_{орг}$ от $\lg [Cu^{2+}]_{вод}$ при постоянном отношении $[H_2R_2]^{2,8} : [H^+]^2$.

около трети всего числа комплексов. Эта величина зависит от многих факторов. Она должна возрастать по мере увеличения концентрации меди в органической фазе и уменьшения избытка нафтеновой кислоты.

Выводы

1. Экстракция ионов меди избытком нафтеновой кислоты с бензином в качестве разбавителя сопровождается образованием координационно сольватированных соединений состава

$$Cu(HR_2)_2 \cdot H_2R_2.$$

2. В органической фазе наблюдается частичная полимеризация комплексов меди (II), которая при низких концентрациях меди (10^{-3} — 10^{-1}) и относительно большом избытке нафтеновой кислоты (0,5 М) ограничивается димеризацией.

3. Состав димерных комплексов меди (II) в органической фазе можно выразить формулой

$$Cu_2(HR_2)_4 \cdot H_2R_2.$$

ЛИТЕРАТУРА

Й о у Д. Г. Колориметрия. ОНТИ, 1935.

Ш и х е е в а Л. В. Об экстракции ионов некоторых цветных металлов нафтеновыми кислотами. Зап. ЛГИ, т. 42, вып. 3, 1963.

F l e t c h e r A. W., W i l s o n J. C. Bull. Inst. Min. Met, № 652, 70, 1961.

R y d b e r g J. Recueil trav. chim. 75, № 6, 1956.

Stability constants of metall-ion complexes vol. I, II, Ld. Chem. Soc., 1957, 1958.