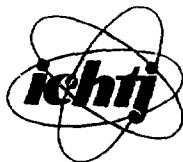


INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ
INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ХИМИИ И ТЕХНИКИ



INCT - 2119 / V

HYDRATACJA β -DIKETONIANÓW METALI
I JEJ WPŁYW NA RÓWNOWAGI PODZIAŁOWE
W PROCESACH EKSTRAKCJI

Jerzy Narbutt

Warszawa 1991

**HYDRATACJA β -DIKETONIANÓW METALI
I JEJ WPLYW NA RÓWNOWAGI PODZIAŁOWE
W PROCESACH EKSTRAKCCJI**

Jerzy Narbutt

Warszawa 1991

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ
ZAKŁAD RADIOCHEMII**

**HYDRATACJA β -DIKETONIANÓW METALI
I JEJ WPŁYW NA RÓWNOWAGI PODZIAŁOWE
W PROCESACH EKSTRAKCJI**

**HYDRATION OF METAL β -DIKETONATES
AND ITS INFLUENCE ON PARTITION EQUILIBRIA
IN SOLVENT EXTRACTION**

**ГИДРАТАЦИЯ β -ДИКЕТОНАТОВ МЕТАЛЛОВ
И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНЫЕ РАВНОВЕСИЯ
В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Jerzy Narbutt

**Institut Chemii i Techniki Jądrowej
Zakład Radiochemii
Dorodna 16, 03-195 Warszawa**

Warszawa 1991

KOMISJA REDAKCYJNA

Wiktor Smulek (przewodniczący), Barbara Andrzejak, Antoni
Dancewicz, Bronisław Machaj, Ewa Milner, Jerzy Narbutt,
Tadeusz Urbański, Ewa Godlewska (sekretarz)

OPINIODAWCA

Prof. dr hab. inż. Jan Szymanowski

OPRACOWANIE GRAFICZNE

Stanisław Tyborowski

STRESZCZENIE

Omówiono wyniki badań własnych nad termodynamiką podziału chelatowych kompleksów berylu, cynku, chromu i kobaltu(III) z acetyloacetonem, jego homologami C_6 i C_7 oraz monoticacetyloacetonem w układzie woda/węglowodór alifatyczny. Specjalną uwagę zwrócono na oddziaływania obojętnych cząsteczek chelatów metali z wodą w roztworach wodnych. Wyróżniono hydratację hydrofobową czyli tworzenie uporządkowanej struktury wody wokół węglowodorowych części ligandów, hydratację zewnątrzsferową czyli tworzenie wiązań wodorowych między cząsteczkami wody a donorowymi atomami tlenu skoordynowanych ligandów oraz hydratację wewnątrzsferową czyli koordynowanie cząsteczek wody przez jon centralny chelatów koordynacyjnie nienasyconych. Zbadano wpływ liczby grup CH_2 w ligandzie na termodynamiczne funkcje podziału chelatu i wpływ stężenia elektrolitu obojętnego (wysalacza) na stałe podziału. Przedstawiono spektralne dowody hydratacji zewnątrzsferowej chelatów w roztworach.

Opracowano model umożliwiający szacowanie wartości stałych podziału chelatów koordynacyjnie nasyconych na podstawie właściwości ligandów oraz literaturowych danych doświadczalnych o rozpuszczalności ciekłych węglowodorów w wodzie. Model ten wyodrębnia w cząsteczce chelatu część hydrofobową utworzoną przez węglowodorowe reszty ligandów i centrum hydrofilowe utworzone przez donorowe atomy tlenu ligandów, a następnie zakłada addytywność energii oddziaływań z wodą obu tych elementów cząsteczki. Energię oddziaływania cząsteczki chelatu z rozpuszczalnikiem organicznym oblicza się na podstawie równań teorii roztworów regularnych.

ABSTRACT

Studies are reported on the thermodynamics of liquid-liquid partition of beryllium, zinc, chromium, and cobalt(III) chelates with acetylacetone, its C_6 and C_7 homologues, and monothioacetylacetone in the system water/aliphatic hydrocarbon. Special attention has been paid to the interactions of neutral chelate molecules with water in aqueous solutions. The following interactions have been distinguished: hydrophobic hydration i.e. the promotion of water structure around hydrocarbon parts of molecule, outer-sphere hydration i.e. hydrogen bonding of water molecules to the donor oxygen atoms in coordinated ligands, and inner-sphere hydration i.e. coordination of water molecules to the central metal ions in coordinatively unsaturated chelates. The effect of the number of CH_2 groups in the ligand and that of the concentration of an inert electrolyte on the thermodynamic functions of chelate partition were studied. Spectral evidence has been provided for the outer-sphere hydration of chelates in solution.

A model has been presented which makes it possible to estimate partition constants for coordinatively saturated metal chelates. The model is based on the properties of the ligands and on the experimental data on the solubility of liquid hydrocarbons in water. According to this model the chelate molecule is divided into two parts: the hydrophobic part consisting of the ligand hydrocarbon radicals, and the hydrophilic centre consisting of donor oxygen atoms. It is assumed that the energies of interactions with water of both parts are additive. The energy of interactions of the chelate molecule with the organic solvent is calculated using the theory of regular solutions.

РЕЗЮМЕ

Обсуждены результаты исследований в области термодинамики распределения хелатных комплексов бериллия, цинка, хрома и кобальта(III) с ацетилацетоном, его гомологами C_6 и C_7 и с моноацетилацетоном в системе вода/алифатический углеводород. Особое внимание уделено взаимодействию с водой нейтральных молекул комплексов в водных растворах. Здесь различены: гидрофобная гидратация или образование структуры жидкой фазы вокруг углеводородных фрагментов лигандов, внешнесферная гидратация или образование водородной связи между молекулами воды и донорными атомами кислорода координированных лигандов, и внутрисферная гидратация или присоединение молекул воды к центральному иону металла в координационно ненасыщенных комплексах. Изучено влияние числа метиленовых групп в лиганде на термодинамические функции распределения комплексов, а также влияние концентрации нейтрального электролита (высаливателя) на константы распределения. Приведено спектральное доказательство внешнесферной гидратации хелатных комплексов в растворах.

Представлена модель, позволяющая определять значения констант распределения координационно насыщенных комплексов, исходя из свойств лиганда и эмпирических данных по растворимости в воде жидких углеводородов. По этой модели молекулу комплекса разделяют на две части: гидрофобную часть, состоящую из углеводородных фрагментов лигандов, и гидрофильный центр, состоящий из донорных атомов кислорода, а затем принимают, что энергии взаимодействия обеих частей с водой аддитивны. Энергию взаимодействия молекулы комплекса с органическим растворителем рассчитывают по уравнениям теории регулярных растворов.

SPIS TREŚCI

Skróty i symbole stosowane w pracy	8
1. Wstęp	9
2. Cel pracy	11
3. Równowagi w procesie ekstrakcji jonów metali	
3.1. Proces ekstrakcji. Definicje	12
3.2. Stadium podziałowe ekstrakcji. Termodynamiczne funkcje podziału	14
3.3. Warunki wyznaczania stałej podziału	16
3.4. Standardowe termodynamiczne funkcje podziału wybranych β -diketonianów metali w układzie woda/węglowodór alifatyczny	21
4. Oddziaływania międzycząsteczkowe chelatów metali w fazie organicznej	
4.1. Wkład oddziaływań w fazie organicznej w wartości termodynamicznych funkcji podziału	28
4.2. Teoria roztworów regularnych	31
5. Hydratacja hydrofobowa	
5.1. Opis zjawiska	33
5.2. Modele ekstrakcji cząsteczek hydrofobowych	34
5.3. Doświadczalne dowody hydratacji hydrofobowej β -diketonianów metali	37
6. Hydratacja zewnątrzsferowa chelatów	
6.1. Specyficzna hydratacja chelatów - - próby interpretacji	41
6.2. Model hydratacji zewnątrzsferowej i termodynamika hydratacji chelatów	42
6.3. Podział monotio- β -diketonianów	48
6.4. Dowody spektralne	51
6.5. Współczesne poglądy literaturowe	58
7. Hydratacja wewnątrzsferowa chelatów koordynacyjnie nienasyconych	
7.1. Termodynamika podziału β -diketonianów cynku. Zmienność stopnia nienasycenia koordynacyjnego jonu centralnego w szeregu homologicznym chelatów	62
7.2. Synergizm ekstrakcji β -diketonianów cynku	65
8. Wysalanie chelatów	71
9. Podsumowanie	76
Bibliografia	78

SKRÓTY I SYMBOLE STOSOWANE W PRACY

Substancje

M^{n+} - jon metalu
 L^- - ligand chelatujący
 B - ligand obojętny
 HL - cząsteczka β -diketonu
 ML_n - cząsteczka chelatu
 R - grupa alifatyczna
 Y - hydrofilowe centrum w ML_n
 $TOPO$ - tlenek trioktylofosfiny
 $DMSO$ - dimetylosulfotlenek
 TMS - tetrametylosilan

ligandy, aniony:

$acac$ - acetyloaceton
 $macac$ - 3-metyloacetyloaceton
 $eacac$ - 3-etyloacetyloaceton
 $Sacac$ - monotioacetyloaceton
 $zshxd$ - heksandion-2,4
 $zshpd$ - heptandion-2,4
 $zshpd$ - heptandion-3,5

Wielkości i stałe (w nawiasie numer wzoru definiującego)

K_e - stała ekstrakcji (3.2)
 D_e - stosunek podziału (3.3)
 P_L - stała podziału HL (3.4)
 P_M - stała podziału ML_n (3.7)
 K_a - stała dysocjacji HL (3.5)
 β_n - stała trwałości ML_n (3.6)
 $K, \beta_{n,m}$ - stałe trwałości adduktów (6.5, 7.2)
 CN - liczba koordynacyjna
 R - stała gazowa
 T - temperatura bezwzględna
 X - funkcja termodynamiczna
 G - energia swobodna Gibbsa
 H - entalpia

S - entropia
 C_{pz} - ciepło właściwe
 S - rozpuszczalność
 k_s - współczynnik wysalania
 V - objętość molowa
 x - ułamek molowy
 ϕ - ułamek objętościowy
 $C, []$ - stężenia molowe
 δ - parametr rozpuszczalności, przesunięcie chemiczne
 A - pole powierzchni
 n - liczba atomów
 σ - odchylenie standardowe

Indeksy dolne - dotyczą:

c - cząsteczki ML_n
 o - fazy organicznej
 p - procesu podziału
 s, v - rozpuszczalności w H_2O
 c - rozpuszczalności w roztworze elektrolitu o stężeniu C
 v - parowania
 h - hydratacji (z fazy gazu)
 h, M - hydratacji wewnętrzzferowej chelatu

Indeksy górne - dotyczą:

o - stanu standardowego wyrażonego przez molarność
 o, x - stanu standardowego wyrażonego przez ułamki molowe
 $*$ - funkcji standardowej odnoszącej się do 1 mola wody
 $^{\sim}$ (nad symbolem) - wielkości cząstkowej molowej
 M - procesu mieszania

1. WSTĘP

Roztwory β -diketonianów metali w dwufazowym układzie ciekłym składającym się z wody i niemieszającego się z nią rozpuszczalnika organicznego są szczególnie dogodnym obiektem modelowym do badań równowag ekstrakcyjnych kompleksów metali z ligandami organicznymi. W wielu przypadkach możliwe jest tu bowiem bezpośrednio badanie stadium podziałowego ekstrakcji, co pozwala na ilościową ocenę energii oddziaływania kompleksu z rozpuszczalnikiem w obu fazach ciekłych i na określenie charakteru procesów towarzyszących przeniesieniu cząsteczek kompleksu z fazy wodnej do fazy organicznej.

Jednozasadowe ligandy dwukleszczowe, jakimi są zdysocjowane formy enolowe β -diketonów, spełniają dwojaką funkcję względem jonu metalu: neutralizują ładunek i zaspokajają, przynajmniej w dużej części, wymagania koordynacyjne jonu. Kompleks chelatowy, który powstaje w wyniku przyłączenia się do jonu metalu tylu ligandów, ile wynosi ładunek jonu, jest kompleksem elektrycznie obojętnym i ma charakter hydrofobowy. Charakter ten przejawia się szczególnie wyraźnie wówczas, gdy ligandy mają dużą objętość molową, nie zawierają - poza atomami donorowymi - innych atomów elektroujemnych i gdy liczba koordynacyjna jonu centralnego (CN) jest - w przypadku jednozasadowych ligandów bidentatowych - dwukrotnie większa od jego ładunku. W tym przypadku pierwsza (wewnętrzna) sfera koordynacyjna jonu centralnego w chelacie jest całkowicie wypełniona donorowymi atomami tlenu z ligandów i taki chelat nazywamy koordynacyjnie nasyconym. Centralny jon metalu jest tu odizolowany od bezpośredniego kontaktu z otoczeniem i nie przejawia na zewnątrz swych indywidualnych właściwości. Zewnętrzna powłokę cząsteczki takiego chelatu stanowią tylko elementy powierzchni ligandów organicznych; nic więc dziwnego, że koordynacyjnie nasycone chelaty metali, które charakteryzują się zwykle dużą trwałością termodynamiczną, traktowane są często jako związki quasi-organiczne.

Koordynacyjnie nasycone β -diketoniany spełniają wszystkie wymagania, jakie stawia się cząsteczkom związków chemicznych, by mogły dobrze ekstrahować się z fazy wodnej do organicznej, a mianowicie: brak ładunku elektrycznego, duża objętość molowa, hydrofobowość.¹ Z drugiej jednak strony, w wyniku występowania u β -diketonianów metali właściwości zarówno hydrofobowych, jak i hydrofilowych,² współczynniki podziału wielu przedstawicieli tej grupy, zwłaszcza acetyloacetonianów, mają niezbyt duże, łatwo mierzalne wartości. Wszystkie te cechy spowodowały, że β -diketony są od dziesięcioleci bodaj najpowszechniej badanymi ekstrahentami metali, szczególnie chętnie stosowanymi w chemii analitycznej,³⁻⁵ a teoria ekstrakcji związków chelatowych rozwijała się szybciej niż teoria ekstrakcji innych typów połączeń i doczekała się licznych opracowań i monografii.⁶⁻¹⁰

Zadna jednak z istniejących teorii nie jest w stanie przewidzieć z zadowalającą dokładnością wartości współczynnika (stałej) podziału określonego chelatu w określonym układzie ekstrakcyjnym wyłącznie na podstawie wartości parametrów tego układu, a w szczególności na podstawie znajomości składu i struktury cząsteczki chelatu, bez korzystania z jakichkolwiek danych empirycznych. Co więcej, nie ma jeszcze ogólnie przyjętego modelu chemicznego procesu przeniesienia cząsteczki chelatu z fazy wodnej do fazy organicznej, modelu, który by uwzględniał w sposób poprawny wszystkie typy oddziaływań cząsteczek chelatu w obu fazach ciekłych.

2. CEL PRACY

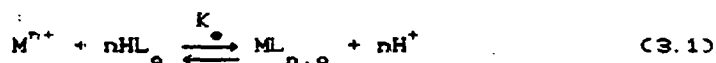
Przedstawienie obojętnej cząsteczki chelatowego kompleksu metalu jako indywiduum amfofilowego, w którym wyróżnić można odrębne fragmenty o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym, umożliwia analizę procesów towarzyszących przeniesieniu cząsteczki chelatu z wody do fazy organicznej. Wiedząc, jak oddziałuje z otoczeniem każdy z wyróżnionych elementów cząsteczki w obu fazach ciekłych, zwłaszcza w fazie wodnej, jesteśmy niekiedy w stanie określić *a priori* wielkość tych oddziaływań, a co za tym idzie - oszacować wartości standardowych funkcji termodynamicznych podziału. W tym celu zakładamy, że wkłady poszczególnych rodzajów oddziaływań cząsteczki chelatu w obu fazach ciekłych w całkowitą energię swobodną, a także w entalpię i entropię podziału są addytywne, po czym wyznaczamy odpowiednie wielkości dla poszczególnych rodzajów oddziaływań. Postępowanie takie jest możliwe wówczas, jeżeli wielkości te potrafimy obliczyć na drodze teoretycznej, bądź też znamy odpowiednie wartości empiryczne dla analogicznych układów prostych.

Celem niniejszej pracy jest ustalenie, jakie procesy elementarne towarzyszą podziałowi obojętnych chelatów metali w układzie woda/rozpuszczalnik organiczny. Stanowić to będzie podstawę do zbudowania poprawnego modelu chemicznego procesu podziałowego. Szczególna uwaga będzie poświęcona postulowanej wcześniej przez autora,¹¹ lecz jeszcze zbyt rzadko uwzględnianej w literaturze przedmiotu, tzw. zewnątrzsferowej hydratacji chelatów, tj. tworzeniu wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami wody a donorowymi atomami tlenu skoordynowanych ligandów. Omówiony zostanie wpływ zarówno tego, jak i pozostałych rodzajów hydratacji chelatów w fazie wodnej na równowagi podziałowe.

3. RÓWNOWAGI W PROCESIE EKSTRAKЦИИ JONÓW METALI

3.1. Proces ekstrakcji. Definicje

Określmy ekstrakcję jonów metalu M^{n+} za pomocą ekstrahenta chelatującego HL jako proces przeniesienia tych jonów z fazy wodnej do kontaktującej się z nią ciekłej fazy organicznej, przebiegający z wytworzeniem obojętnych kompleksów chelatowych ML_n , które przechodzą do fazy organicznej. W celu uproszczenia dyskusji ograniczymy dalsze rozważania do przypadku bardzo małych stężeń jonów metalu i ekstrahenta, kiedy to pominięte być mogą współczynniki aktywności. Proces ten opisać można równaniem



gdzie indeks "o" oznacza fazę organiczną, a brak indeksu oznacza fazę wodną. Stała równowagi procesu (3.1) nazywana jest stałą ekstrakcji (nawiasy kwadratowe oznaczają stężenia):

$$K = \frac{[ML_{n,o}][H^+]^n}{[M^{n+}][HL_o]^n} \quad (3.2)$$

Termodynamiczną miarą efektywności procesu ekstrakcji jest stosunek podziału^{*)}, D, określony tu jako stosunek stężenia molowego chelatu w fazie organicznej do sumy stężeń molowych wszystkich form chemicznych metalu w fazie wodnej w stanie równowagi:

$$D = \frac{[ML_{n,o}]}{[M^{n+}] + [ML^{n-1}] + \dots + [ML_n] + \dots} \quad (3.3)$$

Równanie to jest uproszczone, gdyż nie uwzględnia obecności innych możliwych form chemicznych metalu w fazie organicznej.

*) W literaturze anglojęzycznej "distribution ratio". W polskiej literaturze chemicznej nazywany niekiedy "współczynnikiem ekstrakcji" lub "współczynnikiem podziału". "Współczynnik ekstrakcji" w inżynierii chemicznej oznacza stosunek mas substancji w obu fazach. "Współczynnik podziału" ("partition coefficient") jest często używany w znaczeniu stałej podziału.

Wyróżnijmy w procesie ekstrakcji opisanym równaniem (3.1) poszczególne stadia:

a) przeniesienie ekstrahenta z fazy organicznej do fazy wodnej:



gdzie stała równowagi P_L procesu odwrotnego nazywana jest stałą podziału (lub współczynnikiem podziału) ekstrahenta;

b) dysocjację kwasową ekstrahenta w fazie wodnej:



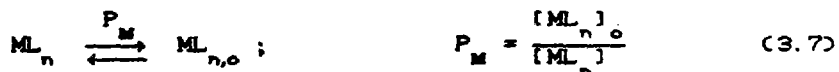
gdzie K_a oznacza stałą dysocjacji;

c) utworzenie chelatu w fazie wodnej:



gdzie β_n jest stałą trwałości chelatu;

d) przeniesienie utworzonego chelatu z fazy wodnej do fazy organicznej czyli stadium podziałowe chelatu:



gdzie P_M oznacza stałą podziału (lub współczynnik podziału) chelatu.

Wszystkie stałe równowag reakcji (3.4) - (3.7) są stałymi stężeniowymi. Po podstawieniu tych równań do wzoru (3.2) otrzymujemy wyrażenie na stałą ekstrakcji:

$$K_o = P_M \beta_n K_a^n P_L^{-n} \quad (3.8)$$

Dla prostoty rozważań pomijamy tu bardziej złożone przypadki procesu ekstrakcji, w których utworzony chelat ulega dalszym reakcjom w którejkolwiek z faz, np. solwatacji w fazie organicznej, oligomeryzacji, hydrolizie itp. Niektóre z takich przypadków omówione będą w dalszej części pracy.

Formalne rozdzielenie procesu ekstrakcyjnego na powyższe etapy, a zwłaszcza wyodrębnienie stadium utworzenia chelatu w fazie wodnej i stadium jego przeniesienia do fazy organicznej, jest poprawne z punktu widzenia termodynamiki niezależnie od

realności fizycznej takiego modelu. Warto jednak podkreślić, że przyjęty model jest zgodny z rzeczywistym przebiegiem typowych procesów ekstrakcji jonów metali za pomocą acetyloacetonu i jego pochodnych, kiedy to kompleksy powstają właśnie w fazie wodnej, a nie np. na granicy faz.¹²

3.2. Stadium podziałowe ekstrakcji. Termodynamiczne funkcje podziału

Zagadnienia związane z procesem utworzenia chelatu w fazie wodnej (3.6) są przedmiotem zainteresowania chemii koordynacyjnej i zostały wyczerpująco naświetlone m.in. w cytowanych monografiach.⁶⁻¹⁰ W pracy niniejszej ograniczymy się do badania stadium podziałowego (3.7), które tylko pozornie jest nieskomplikowane. Okazuje się, że badając różnorodne zależności stałej podziału chelatu od temperatury, rozpuszczalnika organicznego czy składu fazy wodnej otrzymać możemy wiele informacji o oddziaływaniach cząsteczek chelatu z cząsteczkami składników obu faz. Oddziaływania te nie są maskowane przez efekty wynikające z zakłócenia stanu równowagi reakcji (3.6), jak działoby się to w przypadku badania analogicznych zależności stosunku podziału (3.3). Uzyskane w ten sposób informacje umożliwiają lepsze zrozumienie istoty zjawisk towarzyszących procesowi przeniesienia cząsteczki chelatu z fazy wodnej do fazy organicznej i w sposób istotny wpływających na równowagę podziałową, a w konsekwencji ułatwiają zbudowanie poprawnego modelu chemicznego ekstrakcji.

Stała podziału, tj. stała równowagi procesu przeniesienia chelatu z fazy wodnej do organicznej (3.7), jest związana ze standardową energią swobodną Gibbsa tego procesu równaniem:

$$\Delta G_P^0 = -RT \ln P_M \quad (3.9)$$

Wartości liczbowe P_M i ΔG_P^0 zależą od sposobu wyrażania stężeń chelatu w obu fazach ciekłych. W pracy niniejszej jako roztwory odniesienia (reference solutions) wybieramy rozcieńczone roztwory idealne w wodzie i w rozpuszczalniku organicznym, a stężenia chelatu wyrażamy poprzez molarność (mol dm^{-3}), zgodnie z zaleceniami Ben-Naima¹³ i ustaleniami przyjętymi na V Międzynarodowej Konferencji Termodynamiki Chemicznej IUPAC.¹⁴

Zbadanie zależności P_M od temperatury umożliwia eksperymentalne wyznaczenie standardowej entalpii podziału za pomocą izotermy van't Hoffa:

$$\Delta H_p^0 = -R \frac{d \ln P_M}{d(T^{-1})} \quad (3.10)$$

W literaturze można spotkać uwagi, że metoda współczynnika temperaturowego, daje często wyniki mniej dokładne, a czasem nawet niezgodne z wynikami pomiarów kalorymetrycznych.¹⁵ Jednak porównanie obu metod dla przypadku podziału acetyloacetonianu berylu, wykonane specjalnie w celu sprawdzenia zasadności tego zarzutu, wykazało pełną zgodność obu wyników.¹⁶

W szczególnym przypadku ΔH_p^0 może być niezależna od temperatury w niezbyt szerokim zakresie pomiarowym i takie przybliżenie stosowano często przy mniej precyzyjnych pomiarach termodynamicznych funkcji podziału acetyloacetonianów.^{17,18} Generalnie jednak w procesie podziału entalpia jest funkcją temperatury, ponieważ wzrost temperatury osłabia strukturę ciekłej wody i zmniejsza energię hydratacji chelatu w fazie wodnej. Efekty oddziaływań w fazie organicznej są znacznie słabsze. Ciepło właściwe procesu podziału:

$$\Delta C_{pz}^0 = \frac{d(\Delta H_p^0)}{dT} \quad (3.11)$$

jest wówczas wartością ujemną i daje wiele informacji o oddziaływaniach chelatu w fazie wodnej.¹⁵ Rzadko jednak analizujemy tę funkcję w oparciu o wyniki badań podziałowych,¹¹ ponieważ jako druga pochodna logarytmu eksperymentalnie wyznaczonej wielkości P_M jest ona obciążona bardzo dużym błędem.

Różnica wartości ΔH_p^0 i ΔG_p^0 pozwala na obliczenie standardowej entropii podziału w temperaturze T:

$$\Delta S_p^0 = \frac{1}{T} (\Delta H_p^0 - \Delta G_p^0) \quad (3.12)$$

Sposób ten stosowano w niniejszej pracy.

3.3. Warunki wyznaczania stałej podziału

Jak już wspomniano we wstępie, główną przyczyną wyboru β -diketonianów metali jako obiektu badawczego jest fakt, że dla wielu z tych chelatów można bezpośrednio wyznaczać eksperymentalne wartości stałej podziału. Jakże więc należy spełnić warunki, aby mierzony stosunek podziału D był równy stałej podziału chelatu, P_M ? Odpowiedź wydaje się oczywista: "Należy zastosować tak duże stężenie zdysocjowanej formy ekstrahenta, L^- , aby przesunąć równowagę reakcji (3.6) na prawo tak daleko, by praktycznie jedyną formą metalu w fazie wodnej był chelat ML_n ". W praktyce jednak zalecenie to nie zawsze jest łatwe do zrealizowania, co wynika z poniższych rozważań.

Po zastąpieniu w równaniu (3.3) wyrażeń oznaczających stężenia poszczególnych form chemicznych metalu odpowiednimi iloczynami obliczonymi ze wzorów na stałe trwałości, β_i , i po niezbędnych przekształceniach otrzymujemy:

$$D = [ML_n]_o [M^{n+}]^{-1} \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L^-]^i \right\}^{-1} \quad (3.13)$$

skąd po podstawieniu do równania (3.2) i zlogarytmowaniu mamy:

$$\log D = \log K_o + n \log [HL]_o + n \text{pH} - \log \left\{ 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L^-]^i \right\} \quad (3.14)$$

Rozważmy dwa krańcowe przypadki zależne od stężenia ligandu w fazie wodnej:

a) małe wartości $[L^-]$, kiedy to dominującą i praktycznie jedyną formą metalu w fazie wodnej jest kation M^{n+} . Wówczas

$$\sum_{i=1}^n \beta_i [L^-]^i \ll 1 \quad (3.15)$$

i równanie (3.14) przybiera postać

$$\log D = \log K_o + n \log [HL]_o + n \text{pH} \quad (3.16)$$

Przy zachowaniu stałego stężenia ekstrahenta w fazie organicznej $\log D$ jest liniową funkcją pH , a współczynnik kierunkowy prostej określa stechiometrię chelatu.

b) duże wartości $[L^-]$, zapewniające praktycznie całkowite przesunięcie równowagi reakcji (3.6) w stronę prawą, kiedy to dominującą i praktycznie jedyną formą metalu w fazie wodnej jest obojętny chelat ML_n . Wówczas

$$1 + \sum_{i=1}^{n-1} \beta_i [L^-]^i \ll \beta_n [L^-]^n \quad (3.17)$$

i w tych warunkach, po wykorzystaniu zależności (3.8), równanie (3.14) upraszcza się do

$$D = P_M \quad (3.18)$$

Jeżeli wartość $[L^-]$ zapewniająca spełnienie relacji (3.17) jest realna i w danym układzie ekstrakcyjnym przy określonych wartościach β_i może być osiągnięta bez istotnego wpływu na parametry fizykochemiczne obu faz ciekłych, to istnieje możliwość eksperymentalnego badania stadium podziałowego (3.7) procesu ekstrakcji chelatu w tym układzie. Możliwość bezpośredniego pomiaru stałej podziału chelatu zależy ponadto od jej wartości bezwzględnej, gdyż w praktyce zadowalającą dokładność pomiaru osiąga się jedynie dla wartości zawartych w przedziale $10^{-2} < P_M < 10^2$. Wartości te można jednak w znacznym stopniu korygować poprzez dobór odpowiedniego rozpuszczalnika stanowiącego fazę organiczną.

Analiza równania (3.14) wskazuje, że w danym układzie ekstrakcyjnym wzrost wartości D następuje w wyniku zmiany dwóch niezależnych parametrów $[HL]_o$ i $[H^+]$. W ten sposób możemy osiągnąć zakres wartości $[L^-]$ prowadzących do spełnienia warunków (3.17) i (3.18). Jeżeli więc badamy zależność $\log D$ od pH przy stałej wartości $[HL]_o$ (w stanie równowagi!), to na krzywej obrazującej zależność (3.14) wyróżnić można cztery obszary, występujące kolejno w miarę wzrostu pH :

- 1) Liniowy wzrost $\log D$, określony równaniem (3.18), w zakresie małych wartości $[L^-]$. Zwiększenie $[HL]_o$ przesuwa obszar liniowego wzrostu $\log D$ w stronę niższych pH .
- 2) Krzywoliniowy, asymptotyczny wzrost $\log D$ do wartości stałej.

3) Stała wartość $\log D$ ("plateau"), niezależna od pH, w zakresie odpowiednio wysokich wartości $[L^-]$. Spełniona jest wówczas równość (3.18) i w tym obszarze bezpośrednio mierzymy wartość P_M .

4) Stopniowy spadek wartości $\log D$ ze wzrostem pH.

Obszar "plateau" nie zawsze jednak jest osiągalny; czasem jest on bardzo wąski i szybko przechodzi w obszar spadku wartości $\log D$. Okazuje się, że zakresy wartości skorelowanych zmiennych niezależnych $[HL]_0$ i pH w równaniu (3.14), prowadzące do spełnienia warunku (3.17) i równości (3.18) są z różnych powodów ograniczone:

1) Zbyt mała wartość $[HL]_0$ powoduje:

a) istnienie nie w pełni skompleksowanych kationowych form metalu, zwłaszcza przy niskich pH. Jeżeli w miarę wzrostu pH następuje praktycznie całkowite przeniesienie ekstrahenta do fazy wodnej spowodowane jego dysocjacją i praktycznie pełnym przejściem w formę anionową L^- , to jednak stężenie tej formy może być w tym przypadku jeszcze zbyt małe, by spełnić warunek (3.17). Ponieważ dalszy wzrost pH nie powoduje już wówczas dalszego wzrostu $[L^-]$, równowaga reakcji (3.6) przestaje się przesunąć i wartość D przestaje wzrastać. Na krzywej $\log D = f(pH)$ pojawia się obszar "plateau", który może być nawet stosunkowo szeroki, ale występuje on przy wartościach $D < P_M$.

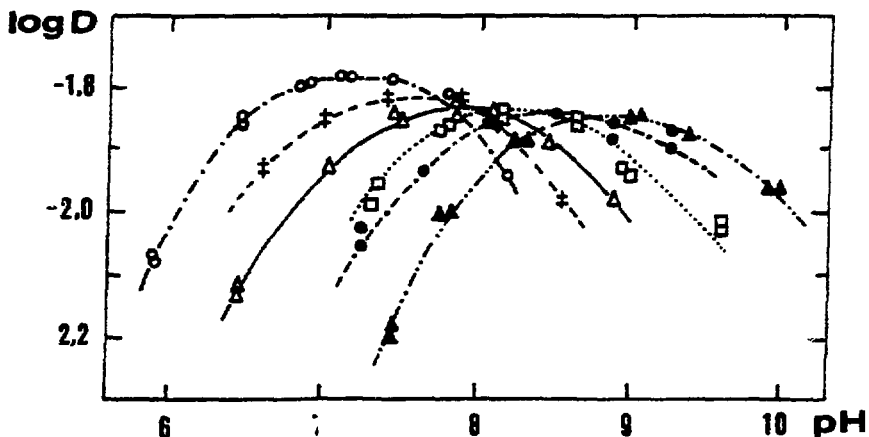
b) powstawanie, zwłaszcza przy dużych pH, zhydrolizowanych form metalu, nieekstrahowalnych lub słabo ekstrahowalnych, np. $M(OH)_{n-1}$. Obecność takich form w fazie wodnej stwarza konieczność dodania nowych składników do mianownika prawej strony równania (3.3), co powoduje obniżenie wartości D . Efekt ten obserwuje się już przy niezbyt wysokich pH w przypadku ekstrakcji jonów wielowartościowych, łatwo hydrolizujących, np. Ga^{3+} .¹⁰ Ponieważ proces hydrolicy jest konkurencyjny względem tworzenia chelatu, to ze wzrostem $[HL]_0$ prowadzącym do wzrostu wartości $[L^-]$ przy stałym pH obserwuje się przesunięcie obszaru spadku wartości $\log D$ w stronę wyższych pH, a więc i rozszerzenie obszaru "plateau". Natomiast przy małych wartościach $[HL]_0$ hydrolicy może rozpocząć się już przy niskich pH, jeszcze przed

osiągnięciem rzeczywistego obszaru "plateau". Przy małej precyzji pomiarów D może pojawić się wówczas wąski obszar pozornego "plateau", odpowiadający jednak wartości D mniejszej niż P_M .

2) Zbyt duża wartość $[HL]_0$ może powodować:

a) zmianę parametrów fizykochemicznych fazy organicznej, zwłaszcza tych, które wpływają na równowagi podziałowe chelatu. Jeśli np. ekstrahent o wysokim parametrze rozpuszczalności (p. rozdział 4) rozpuszczony jest w rozcieńczalniku o niskim parametrze rozpuszczalności, np. węglowodorze alifatycznym, to niespecyficzne oddziaływania chelatu z fazą organiczną o dużym stężeniu ekstrahenta są silniejsze niż z roztworem rozcieńczonym i "plateau" na krzywej $\log D = f(pH)$ pojawia się przy wartościach D większych niż P_M dla czystego rozcieńczalnika. Prawdopodobnie w taki sposób tłumaczyć można pojawienie się na krzywej 7 (rys.1), opisującej ekstrakcję acetyloacetonianu cynku przy najwyższym badanym stężeniu ekstrahenta, obszaru "plateau" dla wyższej niż pozostałe wartości D . Podobnym efektem można wytłumaczyć wzrost P_M koordynacyjnie nasyconego acetyloacetonianu kobaltu(III) przy dużych stężeniach tlenu trioktylofosfiny w heptanie, tj. w układzie, w którym nie można oczekiwać klasycznego efektu synergetycznego.²⁰

b) powstawanie nieekstrahowalnych form anionowych typu ML_{n+1}^- w przypadku ekstrakcji jonów metali o stosunkowo wysokich liczbach koordynacyjnych ($CN > 2n$), tworzących koordynacyjnie nienasycone chelaty obojętne. W rezultacie następuje obniżenie wartości D poniżej P_M . Ilustracją takiego przypadku jest ekstrakcja acetyloacetonianu cynku (rys. 1). Wzrost pH w obszarze wysokich wartości powoduje tu spadek D , ale w odróżnieniu od przypadku opisanego w punkcie 1b, przy stałym pH wartości D spadają ze wzrostem $[HL]_0$, a cały obszar "plateau" przesuwa się w stronę niższych pH. Jeżeli w takim układzie ekstrakcyjnym obecne są duże kationy jednowartościowe, np. tetraalkilamonio-we, to obok obojętnych cząsteczek chelatowych ekstrahować się mogą także pary jonowe typu $R_4N^+ML_{n+1}^-$, co prowadzi do znacznego wzrostu wartości D .²¹



Rys.1. Zależność stosunku podziału (D) acetyloacetonianu cynku w układzie woda/heptan w 25°C od stężenia acetyloacetonu i pH. Symbole odnoszą się do określonych stężeń molowych Hacac w układzie: o - 0,16; + - 0,08; Δ - 0,04; □ - 0,02; ● - 0,01; ▲ - 0,005

c) efekt autosynergetyczny w przypadku ekstrakcji chelatów koordynacyjnie nienasyconych. Niezdysocjowane obojętne cząsteczki ekstrahenta HL wbudowują się w wewnętrzną sferę koordynacyjną jonu centralnego w cząsteczce chelatu w fazie organicznej, tworząc drugą obok ML_n ekstrahowalną lecz znacznie bardziej hydrofobową formę metalu: $ML_n(HL)_m$. Rozpatrując równowagi ekstrakcyjne jesteśmy zmuszeni dodać w liczniku równania (3.3) drugi składnik (w mianowniku możemy go zaniedbać). W rezultacie przy dostatecznie dużym stałym stężeniu ekstrahenta $[HL]_0$ zaobserwować można nowy obszar pozornego "plateau", jednak dla wartości $D > P_M$. Przypadki takie są opisane np. dla ekstrakcji acetyloacetonianów uranylu^{22,23} i lantanowców.^{24,25}

Przedstawione powyżej warunki nie zawsze można pogodzić ze sobą, tak więc nie dla wszystkich układów ekstrakcyjnych osiągalny jest obszar stadium podziałowego określony równaniem (3.7) i możliwe są bezpośrednie pomiary P_M . Wartości P_M dla

acetyloacetonianów lantanowców zostały np. obliczone z układów równań uwzględniających zarówno podział chelatów $\text{Ln}(\text{cacac})_3$, jak i tworzenie adduktów $\text{Ln}(\text{cacac})_3(\text{Hacac})_m$.²⁵

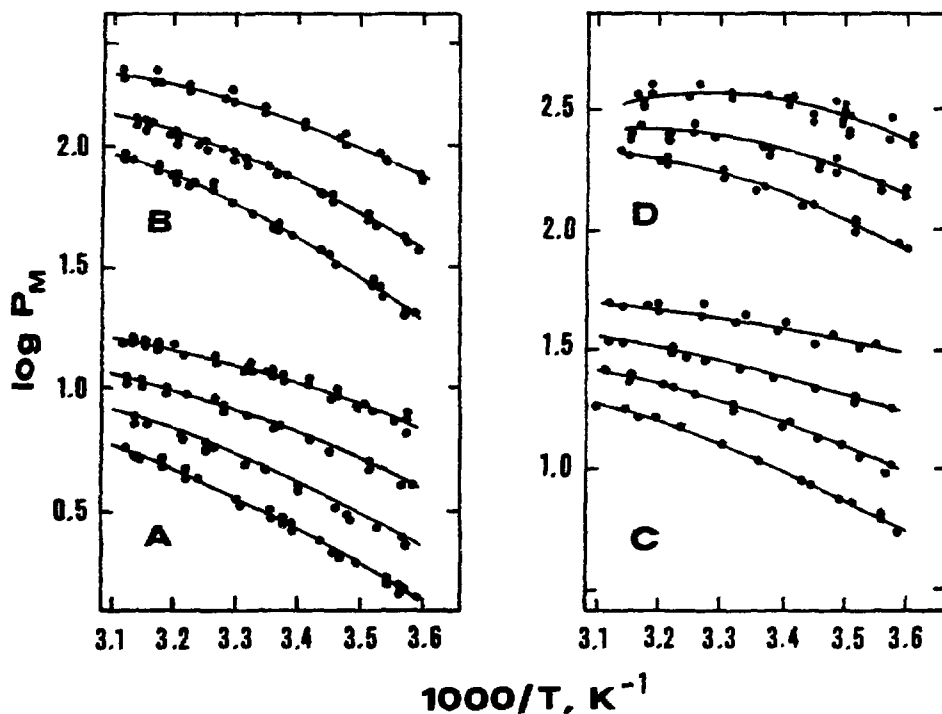
W celu upewnienia się, czy w danym układzie ekstrakcyjnym występuje rzeczywisty obszar zmiennych parametrów spełniający warunki prowadzące do równania (3.18), należy wykonać serię badań zależności $\log D$ od pH dla kilku różnych stężeń ekstrahenta $[\text{HL}]_0$. Dopiero zgodność wartości D na "plateau" poszczególnych krzywych pozwala pozytywnie rozstrzygnąć tę kwestię i określić wymagane warunki eksperymentalne (wartość $[\text{HL}]_0$, zakres pH). Należy przy tym pamiętać, że warunki te z reguły zmieniają się przy zmianie takich parametrów układu ekstrakcyjnego jak temperatura, rozpuszczalnik organiczny, rodzaj i stężenie wysalacza w fazie wodnej itp. Tak więc wyznaczenie właściwych warunków eksperymentalnych, które zapewniają możliwość badania podziałowego stadium ekstrakcji chelatów metali, jest czynnością ważną i odpowiedzialną.

3.4. Standardowe termodynamiczne funkcje podziału wybranych β -diketonianów metali w układzie woda/węglowodór alifatyczny

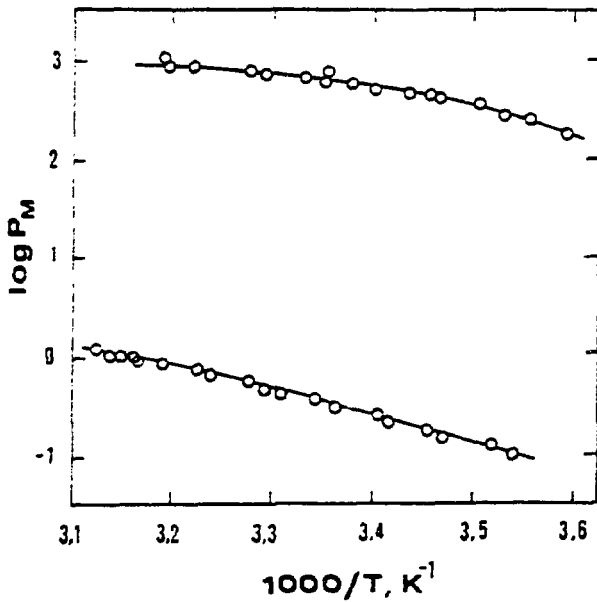
Rysunki 2 - 5 przedstawiają wyznaczone przez autora temperaturowe zależności stałych podziału kilku alifatycznych β -diketonianów następujących metali: berylu(II), cynku(II), kobaltu(III) i chromu(III), a także monoacetyloacetonianów cynku(II) i kobaltu(III). Nazwy ekstrahentów i znaczenia stosowanych symboli ligandów przedstawiono na stronie 8. Fazę organiczną stanowi tu węglowodór alifatyczny: heksan dla chelatów berylu i heptan dla pozostałych chelatów; zawierający niewielki nadmiar ekstrahenta (β -diketonu), aby zapewnić cofnięcie ewentualnej dysocjacji chelatu w fazie wodnej. Małe stężenia ekstrahenta w stanie równowagi, z reguły poniżej $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, nie powodowały zauważalnych zmian wartości parametrów fizykochemicznych fazy organicznej. Całkowite stężenie elektrolitów w fazie wodnej nie przekraczało wartości $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (z wyłączeniem eksperymentów nad wysalaniem). Tak małe stężenia

elektrolitów także nie wpływały na właściwości wody z punktu widzenia termodynamiki podziału chelatów,¹¹ dzięki czemu faza wodna mogła być traktowana jako czysta woda. Sposób wyrażania liczbowych wartości P_M przedstawiono w § 3.2.

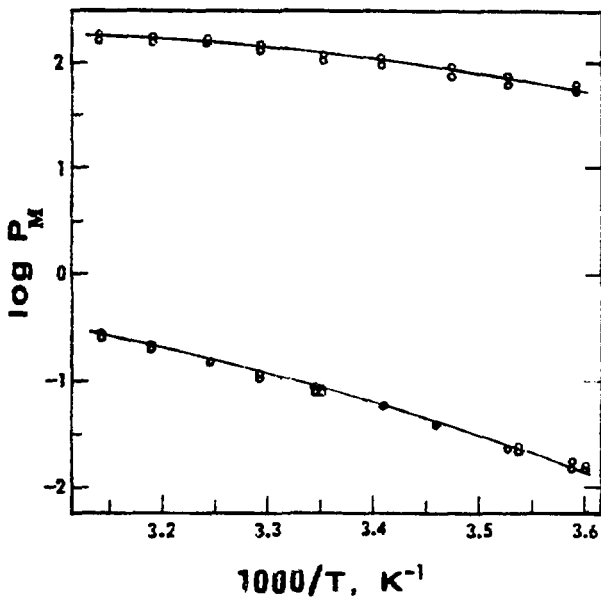
Przy wyznaczaniu stałych podziału ściśle przestrzegano warunków określonych w § 3.3. Stężenia chelatów w obu fazach w stanie równowagi oznaczano metodą radiometryczną z zastosowaniem wskaźników promieniotwórczych. Szczegóły eksperymentalne podane są w oryginalnych publikacjach autora.^{11,20,26}



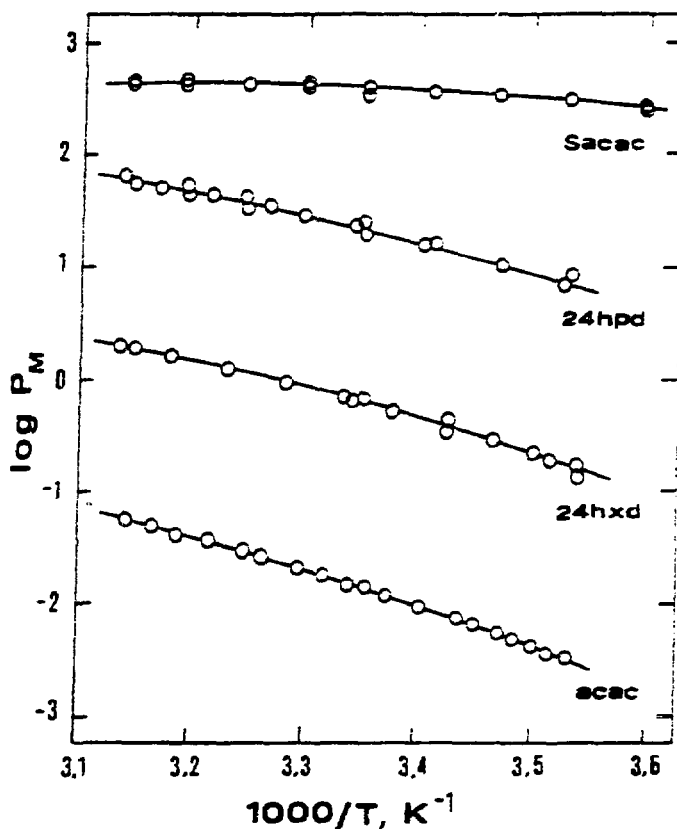
Rys.2. Zależności temperaturowe stałych podziału β -diketonianów berylu w układach wodne roztwory NaClO_4 /heksan. Liczby przy poszczególnych krzywych oznaczają stężenia molowe NaClO_4 .
 A = $\text{Be}(\text{cacac})_2$; B = $\text{Be}(\text{zehxd})_2$; C = $\text{Be}(\text{macac})_2$; D = $\text{Be}(\text{eacac})_2$



Rys. 3. Zależności temperaturowe stałych podziału $Be(z4hpd)_2$ w układzie woda/heksan (krzywa górna) i $Cr(acac)_3$ w układzie woda/heptan (krzywa dolna). [J.Narbutt, dane niepublikowane]



Rys. 4. Zależności temperaturowe stałych podziału $Co(acac)_3$ (krzywa dolna) i $Co(Sacac)_3$ (krzywa górna) w układzie woda/heptan



Rys. 5. Zależności temperaturowe stałych podziału chelatów cynku ZnL₂ w układzie woda/heptan. Symbole ligandów L podano przy poszczególnych krzywych

Tablice 1-3 przedstawiają otrzymane przez autora wartości standardowych termodynamicznych funkcji podziału i współczynników wysalania (p. rozdział 8) dla wszystkich badanych chelatów. Wartości standardowych termodynamicznych funkcji podziału obliczono za pomocą wzorów (3.9) - (3.12) w sposób podany w § 3.2.

Wartości termodynamicznych funkcji podziału chelatów berylu w układach, w których fazę wodną stanowiły roztwory nadchloranu sodu o stężeniu do 3 mol dm⁻³, podane są w oryginalnej publikacji.⁴⁴ Stałe podziału chelatów pozostałych metali w układach z wysalaczem (nadchloranem sodu) mierzone były jedynie w temperaturze 25°C i nie wyznaczono dla nich standardowych entalpii i entropii podziału.

Tablica 1. Stałe podziału (równe stosunkom stężeń molowych) i standardowe termodynamiczne funkcje podziału chelatów berylu w układzie woda/heksan, oraz współczynniki wysalania chelatów z roztworów NaClO_4 .¹¹ Wartości przedziałów ufnosci równe są 2 σ

Chelat	temp.	P_M	ΔG_P^0	ΔH_P^0	ΔS_P^0	ΔC_{Pz}^0	k_s
	$^{\circ}\text{C}$						
$\text{Be}(\text{cacac})_2$	10	1,66	-1,26	28,2	104		0,221
		$\pm 0,01$	$\pm 0,02$	$\pm 1,0$	± 4		$\pm 0,003$
	25	3,00	-2,73	24,6	92	-225	0,192
		$\pm 0,03$	$\pm 0,02$	$\pm 0,4$	± 2	± 64	$\pm 0,003$
	40	5,06	-4,02	21,4	81		0,164
		$\pm 0,07$	$\pm 0,03$	$\pm 1,1$	± 4		$\pm 0,004$
$\text{Be}(\text{zshxd})_2$	10	21,0	-7,55	34,8	150		0,276
		$\pm 0,2$	$\pm 0,02$	$\pm 1,2$	± 4		$\pm 0,005$
	25	47,8	-9,59	27,2	124	-480	0,225
		$\pm 0,6$	$\pm 0,03$	$\pm 0,4$	± 2	± 80	$\pm 0,006$
	40	94,1	-11,27	20,4	101		0,185
		$\pm 1,3$	$\pm 0,04$	$\pm 1,3$	± 4		$\pm 0,006$
$\text{Be}(\text{zshpd})_2$	10	206	-13,21	51,1	227		-
		± 6	$\pm 0,07$	$\pm 3,4$	± 12		
	25	644	-16,04	29,3	152		-
		± 21	$\pm 0,08$	$\pm 2,2$	± 6		
	40	1320	-17,82	9,6	87		-
		± 100	$\pm 0,20$	$\pm 6,9$	± 19		
$\text{Be}(\text{macac})_2$	10	6,26	-4,55	25,5	106		0,225
		$\pm 0,06$	$\pm 0,03$	$\pm 1,2$	± 4		$\pm 0,004$
	25	11,3	-6,02	20,8	90	-300	0,181
		$\pm 0,2$	$\pm 0,03$	$\pm 0,4$	± 2	± 70	$\pm 0,004$
	40	18,7	-7,26	16,6	76		0,150
		$\pm 0,3$	$\pm 0,03$	$\pm 1,1$	± 4		$\pm 0,004$
$\text{Be}(\text{eacac})_2$	10	76,7	-10,73	22,4	117		0,225
		$\pm 1,3$	$\pm 0,05$	$\pm 2,2$	± 8		$\pm 0,008$
	25	144	-12,33	16,9	96	-340	0,189
		± 3	$\pm 0,06$	$\pm 0,9$	± 3	± 150	$\pm 0,010$
	40	249	-13,68	12,0	82		0,131
		± 7	$\pm 0,07$	$\pm 2,6$	± 9		$\pm 0,012$

Wartości dla $\text{Be}(\text{zshpd})_2$ - [J. Narbutt, dane niepublikowane]

Tablica 2. Stałe podziału (równe stosunkom stężeń molowych)
 - standardowe termodynamiczne funkcje podziału chelatów cynku
 - układzie woda/heptan, oraz współczynniki wysalania chelatów
 - roztworów NaClO_4 .²⁰ Wartości przedziałów ufnosci równe są 2 σ

Chelat	temp.	P_M	ΔG_P^0	ΔH_P^0	ΔS_P^0	ΔC_{p2}^0	k_s
	$^{\circ}\text{C}$						
$\text{Zn}(\text{acac})_2$	10	0,0033	13,48	72,1	207		
		$\pm 0,0001$	$\pm 0,06$	$\pm 1,8$	± 6		
	25	0,0137	10,63	62,5	174	-610	0,269
		$\pm 0,0001$	$\pm 0,02$	$\pm 0,6$	± 2	± 80	$\pm 0,003$
	40	0,0423	8,24	53,7	145		
		$\pm 0,0002$	$\pm 0,02$	$\pm 0,7$	± 3		
$\text{Zn}(\text{zshxd})_2$	10	0,172	4,15	64,4	213		
		$\pm 0,005$	$\pm 0,07$	$\pm 2,6$	± 9		
	25	0,605	1,25	53,5	175	-690	0,322
		$\pm 0,008$	$\pm 0,03$	$\pm 0,8$	± 3	± 140	$\pm 0,004$
	40	1,544	-1,13	43,6	143		
		$\pm 0,023$	$\pm 0,04$	$\pm 4,7$	± 6		
$\text{Zn}(\text{zshpd})_2$	10	6,98	-4,58	59,7	227		
		$\pm 0,16$	$\pm 0,06$	$\pm 3,0$	± 10		
	25	21,9	-7,65	47,3	184	-790	0,349
		$\pm 0,4$	$\pm 0,05$	$\pm 0,9$	± 3	± 180	$\pm 0,004$
	40	49,0	-10,14	36,1	148		
		$\pm 1,3$	$\pm 0,07$	$\pm 2,8$	± 9		
$\text{Zn}(\text{zshpd})_2$	10	7,32	-4,69	60,0	228		
		$\pm 0,14$	$\pm 0,05$	$\pm 2,9$	± 10		
	25	23,1	-7,79	47,7	186	-790	0,361
		$\pm 0,5$	$\pm 0,05$	$\pm 1,0$	± 3	± 200	$\pm 0,004$
	40	52,2	-10,30	36,6	150		
		$\pm 1,8$	$\pm 0,06$	$\pm 3,2$	± 10		
$\text{Zn}(\text{Sacac})_2$	10	237	-13,56	14,6	99		
		± 5	$\pm 0,05$	$\pm 2,4$	± 9		
	25	402	-14,87	7,8	76	-470	0,159
		± 9	$\pm 0,06$	$\pm 0,9$	± 3	± 170	$\pm 0,011$
	40	599	-15,86	1,7	56		
		± 15	$\pm 0,06$	$\pm 2,5$	± 6		

Tablica 3. Stałe podziału (równe stosunkom stężeń molowych) i standardowe termodynamiczne funkcje podziału chelatów chromu i kobaltu w układzie woda/heksan, oraz współczynniki wysalania chelatów z roztworów NaClO_4 .²⁶ Wartości przedziałów ufnosci równe są 2 σ

Chelat	temp.	P_M	ΔG_P^0	ΔH_P^0	ΔS_P^0	ΔC_{P2}^0	k_s
	°C		kJ mol ⁻¹		J mol ⁻¹ K ⁻¹		
$\text{Cr}(\text{cacac})_3$	10	0,123 ± ,005	5,19 ± ,10	54,3 ± 3,2	174 ± 11		0,285
	25	0,334 ± ,006	2,72 ± ,04	49,5 ± 1,1	157 ± 4	-305 ± 140	
	40	0,827 ± ,010	0,47 ± ,03	45,1 ± 1,5	143 ± 5		
$\text{Co}(\text{cacac})_3$	10	0,024 ± ,001	8,77 ± ,03	61,3 ± 1,7	185 ± 6		0,264 ± ,003
	25	0,081 ± ,002	6,22 ± ,05	52,7 ± 0,6	156 ± 2	-540 ± 120	
	40	0,209 ± ,003	4,08 ± ,04	44,9 ± 2,1	130 ± 7		
$\text{Co}(\text{Sacac})_3$	10	72 ± 2	-10,07 ± ,05	29,0 ± 2,4	138 ± 8		0,214 ± ,005
	25	122 ± 3	-11,90 ± ,06	20,0 ± ,8	107 ± 3	-570 ± 150	
	40	165 ± 4	-13,31 ± ,06	11,9 ± 2,5	81 ± 8		

Wartości dla $\text{Cr}(\text{cacac})_3$ - [J.Narbutt, dane niepublikowane]

4. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE CHELATÓW METALI W FAZIE ORGANICZNEJ

4.1. Wkład oddziaływań w fazie organicznej w wartości termodynamicznych funkcji podziału

Termodynamiczne funkcje podziału opisujące proces (3.7); proces przeniesienia cząsteczki chelatu z fazy wodnej do fazy organicznej; są sumami dwóch addytywnych wielkości, z których każda dotyczy oddziaływań tej cząsteczki bądź w fazie wodnej, bądź w organicznej. W celu obliczenia tych wielkości wybieramy określony stan badanej substancji (chelatu) - zazwyczaj czystą substancję w realnym lub hipotetycznym stanie stałym, ciekłym lub gazowym, po czym konstruujemy cykl termodynamiczny dzieląc proces przeniesienia na dwa etapy. Jeżeli potrafimy niezależnie obliczyć lub choćby oszacować wartości funkcji termodynamicznych jednego z tych etapów, to znając wartości eksperymentalne funkcji podziału łatwo obliczamy odpowiednie wartości dla drugiego, nie znanego nam etapu procesu. W charakterze takiego stanu odniesienia dla każdego z badanych w tej pracy chelatów możemy wybrać realną czystą substancję, tj. chelat ML_n w postaci krystalicznej. Istotnie, dla wielu chelatów metali, w tym również β -diketonianów, na ogół słabo rozpuszczalnych zarówno w wodzie, jak i w niemieszających się z nią rozpuszczalnikach organicznych, istnieje bardzo dobra korelacja pomiędzy wartościami P_M i stosunkami rozpuszczalności chelatu w obu fazach ciekłych: $S_o/S_v^{10,27}$. Istnienie tej korelacji potwierdza słuszność idei rozdzielenia termodynamicznych funkcji podziału na dwie składowe odnoszące się do każdej z faz indywidualnie. Wybór takiego stanu odniesienia jest szczególnie uzasadniony, gdy dysponujemy danymi o rozpuszczalności chelatu w jednej z faz i gdy znamy lub możemy oszacować energię sieci krystalicznej chelatu w temperaturze procesu. Na ogół jednak wybieramy inny stan odniesienia, a funkcje termodynamiczne przeniesienia chelatu z tego stanu do fazy organicznej obliczamy na drodze teoretycznej.

Roztwory obojętnych chelatów metali w rozpuszczalnikach organicznych nie oddziaływujących z nimi specyficznie są typowymi roztworami nieelektrolitów, dla których istnieją teorie

opisujące oddziaływania międzycząsteczkowe. Jeżeli praktycznie jedynym składnikiem fazy organicznej jest rozpuszczalnik obojętny, np. węglowodór alifatyczny, to quasi-organiczna cząsteczka koordynacyjnie nasyconego chelatu metalu oddziaływuje z nim niespecyficznie za pośrednictwem słabych sił van der Waalsa. Termodynamiczne funkcje tworzenia tego typu roztworów nieelektrolitów, czyli procesu mieszania dwóch ciekłych składników mogą być obliczone na przykład w oparciu o teorię roztworów regularnych Hildebranda-Scatcharda.²⁰ Cząstkowa molowa entalpia mieszania substancji rozpuszczonej (2) z rozpuszczalnikiem (1), w którym tworzy ona roztwór regularny, jest funkcją cząstkowej objętości molowej tej substancji (\bar{V}_2), ułamka objętościowego rozpuszczalnika (ϕ_1) i różnicy parametrów rozpuszczalności (δ) tej substancji i rozpuszczalnika:

$$\Delta H_2^M = \bar{V}_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (4.1)$$

Roztwory regularne charakteryzują się idealną entropią mieszania. Cząstkowa molowa entropia mieszania jest funkcją ułamka molowego substancji rozpuszczonej:

$$\Delta S_2^M = -R \ln x_2 \quad (4.2)$$

Na początku lat sześćdziesiątych Jones z współpracownikami na podstawie badań rozpuszczalności chelatowych kompleksów metali w rozpuszczalnikach organicznych wykazał, że roztwory takie mogą być traktowane jako regularne.²⁰ W tym samym czasie Buchowski jako pierwszy wykorzystał teorię roztworów regularnych do interpretacji wpływu rozpuszczalników organicznych na równowagi podziałowe substancji organicznych,³⁰ a niezależnie Siekierski³¹ jako pierwszy zastosował to samo podejście do opisu wpływu rozpuszczalników organicznych na ekstrakcję kompleksów metali. W późniejszych pracach szkoły Siekierskiego³²⁻³⁶ metoda ta została rozwinięta i wykorzystana jako podstawa badania specyficznych oddziaływań międzycząsteczkowych kompleksów metali w roztworach organicznych. Wkrótce po opublikowaniu pierwszych prac Siekierskiego ukazały się pierwsze prace Suzuki i współpracowników, którzy w podobny sposób opisali równowagi ekstrakcyjne chelatowych kompleksów

metali z β -diketonami.⁴⁰ Prace te dały początek szerokiemu stosowaniu teorii roztworów regularnych do analizy wpływu fazy organicznej na ekstrakcję kompleksów metali, zwłaszcza β -diketonianów. Przegląd wczesnych prac poświęconych temu zagadnieniu przedstawił Irving.⁴¹ Nowsze dane na ten temat znaleźć można w monografii Bartona.⁴²

Szczególnie godne uwagi są tu prace Koshimury,^{27,43} który wykazał, że roztwory koordynacyjnie nasyconych β -diketonianów metali w obojętnych rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w węglowodorach alifatycznych, są roztworami regularnymi. Z drugiej zaś strony wykazano, że koordynacyjnie nasycone chelaty metali oddziałują specyficznie z rozpuszczalnikami organicznymi o charakterze protonodonorowym, takimi jak alkohole,⁴⁴⁻⁴⁵ chloroform,⁴⁴⁻⁴⁸ czy halofenole.⁴⁹ Teoria roztworów regularnych okazała się więc przydatna do opisu oddziaływań kompleksów metali, zwłaszcza chelatów, z obojętnymi rozpuszczalnikami organicznymi, natomiast wszelkie próby zastosowania jej do opisu oddziaływań kompleksów w fazie wodnej, polegające na obliczaniu tzw. "empirycznego parametru rozpuszczalności" wody,⁵⁰ wynikały z błędnych założeń i były z góry skazane na niepowodzenie. Ze względu bowiem na silną asocjację wody i na zaburzenia struktury wody, jakie powodują cząsteczki substancji rozpuszczonej, wodne roztwory nieelektrolitów są silnie nieregularne. Zagadnienia oddziaływań nieelektrolitów z fazą wodną będą rozważane szczegółowo w rozdziałach 5 i 6.

W latach siedemdziesiątych podjęte zostały próby opisanie oddziaływań cząsteczek nieelektrolitów w roztworach - zarówno organicznych, jak i wodnych - na podstawie teorii cząstek kalibrowanych (Scaled Particle Theory), umożliwiającej obliczenie energii wprowadzenia cząsteczki nieelektrolitu do roztworu w oparciu o wartości parametrów cząsteczkowych substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika.⁵¹ Teoria ta została w sposób udany zastosowana do opisu równowag w układach ekstrakcyjnych.⁵² Wkrótce potem zastosowano ją do obliczania wartości funkcji termodynamicznych procesów rozpuszczania chelatów metali w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie oraz podziału chelatów pomiędzy rozpuszczalnik organiczny a wodę.^{49,53-57} Takie podejście polega na obliczeniu energii niezbędnej do utworzenia

w danym rozpuszczalniku "dziury" o wielkości odpowiadającej rozmiarowi cząsteczki substancji rozpuszczanej, a następnie energii oddziaływań dyspersyjnych i indukcyjnych tej substancji z rozpuszczalnikiem. Podobnie obliczane są pozostałe funkcje termodynamiczne. Wadą takiego podejścia jest jednak konieczność zastosowania do obliczeń kilku parametrów dobiealnych, których niewielkie nawet zmiany bardzo wpływają na ostateczny wynik. Ponadto teoria ta nie uwzględnia oddziaływań specyficznych pomiędzy cząsteczkami substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. W tej sytuacji wyznaczanie parametrów cząsteczkowych chelatu na podstawie empirycznych wartości termodynamicznych funkcji rozpuszczania,⁵⁴ które zawierają składową związaną z hydratacją zewnątrzsferową, powoduje, że ewentualne oddziaływania specyficzne cząsteczki w roztworze zostają ukryte w wyniku wyznaczenia fałszywej wartości średnicy cząsteczki. Zapewne ta właśnie przyczyna nie pozwoliła Yamamoto⁵⁴ stwierdzić istnienia specyficznej hydratacji zewnątrzsferowej cząsteczki acetyloacetonianu chromu w wodzie w wyniku porównania obliczonej i doświadczalnej wartości energii swobodnej rozpuszczania chelatu (patrz § 6.3).

Warto wspomnieć jeszcze o udanych próbach obliczania funkcji termodynamicznych rozpuszczania chelatów metali w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych na podstawie wartości objętości molowych tych chelatów oraz ciśnienia wewnętrznego rozpuszczalników. Podejście to okazało się szczególnie przydatne do interpretacji zależności funkcjonalnych stałych podziału przy ekstrakcji chelatów z mieszanin wodno-organicznych.^{58,59}

4.2. Teoria roztworów regularnych

W celu zastosowania równań teorii roztworów regularnych do obliczania termodynamicznych funkcji przeniesienia chelatu ze stanu substancji czystej do roztworu w fazie organicznej rozpatrujemy proces przeniesienia chelatu z hipotetycznego stanu ciekłego w temperaturze procesu. Wybór taki umożliwia obliczenie standardowych termodynamicznych funkcji przeniesienia chelatu z czystej fazy ciekłej do fazy organicznej jako standardowych cząstkowych molowych funkcji mieszania dwóch cieczy.

Równania teorii roztworów regularnych (4.1) i (4.2) pozwalają na obliczenie standardowych termodynamicznych funkcji przeniesienia cząsteczki chelatu o objętości molowej V_c ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) i parametrze rozpuszczalności δ_c ($\text{J}^{0,5} \text{cm}^{-1,5}$) z tak wybranego stanu czystej fazy ciekłej do idealnego rozcieńczonego roztworu odniesienia, w którym stężenie chelatu wyrażone jest ułamkiem molowym.

$$\Delta H_o^{0,x} = V_c (\delta_c - \delta_o)^2 \quad (4.3)$$

$$\Delta S_o^{0,x} = 0 \quad (4.4)$$

$$\Delta G_o^{0,x} = V_c (\delta_c - \delta_o)^2 \quad (4.5)$$

Wyrażenie stężenia chelatu w roztworze za pomocą molarności, jak to uczyniono w niniejszej pracy, powoduje konieczność korekty wzorów (4.4) i (4.5) przez dodanie dodatkowego składnika entropii: $-R \ln 0,001V_o$, gdzie V_o oznacza objętość molową rozpuszczalnika organicznego wyrażoną w $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$. Równania (4.3) - (4.5) przybierają wtedy postać:

$$\Delta S_o^0 = -R \ln 0,001V_o \quad (4.6)$$

$$\Delta G_o^0 = V_c (\delta_c - \delta_o)^2 + RT \ln 0,001V_o \quad (4.7)$$

$$\Delta H_o^0 = V_c (\delta_c - \delta_o)^2 \quad (4.8)$$

Wartości liczbowe ΔG_o^0 i ΔH_o^0 otrzymuje się w J mol^{-1} . Wartość liczbową składnika korekcyjnego we wzorze (4.7) wynosi (w temperaturze 25°C) $-5,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla heksanu i $-4,75 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla heptanu.

Posługując się równaniami (4.6) - (4.8) oraz znanymi wartościami objętości molowych i parametrów rozpuszczalności β -diketonianów metali^{11,29,41-43,54,60} możemy oszacować, że wkład oddziaływań koordynacyjnych nasyconych acetyloacetonianów metali z rozpuszczalnikiem typu węglowodorów alifatycznych w standardową energię swobodną i entalpię podziału jest wielkością rzędu kilku kJ mol^{-1} . Efekty termodynamiczne oddziaływań chelatu w fazie organicznej są więc znacznie mniejsze niż efekty jego oddziaływań w fazie wodnej spowodowane hydratacją hydrofobową i hydratacją specyficzną (p. Tablica 5).

5. HYDRATAcja HYDROFOBOWA

5.1. Opis zjawiska

Specyficzna zasocjowana struktura ciekłej wody⁶¹ wyjaśnia przyczynę hydrofobowych właściwości cząsteczek węglowodorów oraz tych fragmentów cząsteczki chelatu, które mają charakter reszt węglowodorowych. Większość istniejących teorii zakłada, że ciekła woda składa się z cząsteczek wolnych i cząsteczek związanych tetraedrycznie w duże agregaty za pomocą wiązań wodorowych. Przejściu cząsteczki wody wolnej w stan związany towarzyszy znaczne zmniejszenie się entalpii i entropii układu. Wprowadzenie do wody cząsteczki węglowodoru powoduje, że pewna liczba wolnych cząsteczek wody wchodzi w skład agregatów tworząc uporządkowaną strukturę tetraedryczną wokół cząsteczki węglowodoru. Z danych eksperymentalnych wiadomo, że standardowa energia swobodna rozpuszczania ciekłych węglowodorów w wodzie, ΔG_s^0 , przybiera duże wartości dodatnie i rośnie liniowo ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego.⁶² Wkład jednej grupy metylenowej w energię swobodną rozpuszczania w temperaturze 25°C, $\Delta G_s^0(\text{CH}_2)$, jest równy średnio około 3,6 kJ mol⁻¹. Wiadomo także, że entalpia rozpuszczania ciekłych węglowodorów w wodzie jest wielkością bliską zera, praktycznie niezależną od długości łańcucha. Można więc przyjąć, że energia swobodna rozpuszczania, a w szczególności $\Delta G_s^0(\text{CH}_2)$, odzwierciedla w przybliżeniu zmianę entropii układu. Ponieważ zmiana entropii cząsteczki węglowodoru spowodowana jej przeniesieniem ze stanu czystej cieczy do roztworu wodnego jest stosunkowo niewielka (patrz równanie 4.7), duże dodatnie wartości ΔG_s^0 i $\Delta G_s^0(\text{CH}_2)$ są spowodowane wzrostem uporządkowania struktury wody z wytworzeniem nowych wiązań wodorowych, czemu towarzyszy duży spadek entropii. Ujemna entalpia tego procesu jest kompensowana przez dodatnią entalpię wyprowadzenia cząsteczki węglowodoru z jego fazy ciekłej (entalpię parowania) i dodatnią entalpię oddziaływań niespecyficznych węglowodoru z wodą. Tak więc entropia jest głównym czynnikiem, który utrudnia proces rozpuszczania dużych hydrofobowych cząsteczek w wodzie i ułatwia proces przenoszenia tych cząsteczek z wody do fazy organicznej.

Wielkość tego efektu silnie zależy od temperatury, gdyż wzrost temperatury powoduje znaczny spadek uporządkowania struktury wody, w tym także struktury uporządkowanej wokół rozpuszczonych cząsteczek węglowodorów. W ostatnich latach przyjęło się nazywanie opisanego zjawiska "hydratacją hydrofobową". 14,59, a. 66

5.2. Modele ekstrakcji cząsteczek hydrofobowych

Hydratacja hydrofobowa w fazie wodnej i oddziaływania typu van der Waalsa w fazie organicznej decydują o stanie równowagi podziałowej prostych cząsteczek nie posiadających hydrofilowych grup funkcyjnych w układzie dwufazowym woda/rozpuszczalnik organiczny. W celu obliczenia *a priori* standardowej energii swobodnej podziału takich substancji, aby móc potem porównać ją z wartością eksperymentalną, postępujemy tak jak w § 4.1 i rozpatrujemy w cyklu termodynamicznym oddzielnie etap przeniesienia danej substancji z idealnego rozcieńczonego roztworu wodnego do stanu odniesienia - czystej ciekłej substancji - a potem z tego stanu do idealnego rozcieńczonego roztworu w fazie organicznej. Do obliczenia standardowych termodynamicznych funkcji oddziaływań substancji w fazie organicznej możemy zastosować wówczas równania teorii roztworów regularnych, a odpowiednie wartości dla fazy wodnej obliczymy na podstawie eksperymentalnych danych o rozpuszczalności ciekłych węglowodorów w wodzie. Istotnie, przeniesienie cząsteczki węglowodoru z roztworu wodnego do fazy czystego ciekłego węglowodoru jest procesem odwrotnym do rozpuszczania tego węglowodoru w wodzie. Bardzo mała rozpuszczalność takich związków w wodzie powoduje, że nawet nasycone roztwory węglowodorów w wodzie stosują się do prawa Henry'ego i w całym dostępnym zakresie stężeń węglowodoru zachowują właściwości wybranych przez nas roztworów odniesienia. Po przyjęciu tego sposobu postępowania możemy wyrazić standardową termodynamiczną funkcję podziału jako różnicę odpowiednich standardowych funkcji mieszania i rozpuszczalności w wodzie:

$$\Delta X_p^0 = \Delta X_o^0 - \Delta X_w^0 \quad (5.1)$$

gdzie X = G, H, S.

Wykorzystując empiryczne korelacje McAuliffe'a,⁶² który wykazał istnienie liniowej zależności między standardową energią swobodną rozpuszczenia węglowodoru w wodzie, ΔG_p^0 , a objętością molową jego cząsteczki, V_c , Siekierski¹ zaproponował równanie na obliczanie standardowej energii swobodnej podziału prostych substancji w układzie woda/rozpuszczalnik organiczny w temperaturze 25°C, które po zmianie stanów standardowych oraz jednostek (z cal na J) ma postać

$$\Delta G_p^0 = 0,001V_c[(\delta_c - \delta_o)^2 - 234,3] + 5,71 \log(V_o/V_v) \quad (5.2)$$

gdzie V_v oznacza objętość molową wody, a znaczenia symboli są takie same jak w równaniu (4.7). Wartość liczbowa ΔG_p^0 dana jest w kJ mol⁻¹.

Okazało się,¹ że równanie (5.2) daje dobre wyniki dla prostych substancji nieorganicznych, natomiast całkowicie zawodzi dla kompleksów metali, nawet tak pozornie prostych jak koordynacyjnie nasycone β -diketoniany. Eksperymentalne wartości P , acetyloacetonianów berylu,¹⁴ kobaltu(III),²⁶ chromu(III),^{58M} żelaza(III),⁴⁹ neptunu(IV)⁶⁴ i innych aktywnocców(IV)¹⁹ są od pięciu do dziesięciu rzędów wielkości niższe od wartości obliczonych według równania (5.2). Powodem tej niezgodności jest, jak wykazał autor niniejszej pracy,¹¹ nieuzasadnione zastosowanie modelu podziału cząsteczek hydrofobowych do opisu zachowania się chelatów metali, w cząsteczkach których obok grup (reszt) węglowodorowych o charakterze hydrofobowym występują także centra hydrofilowe, tj. ugrupowania donorowych atomów tlenu ligandów acetyloacetonowych. W roztworach wodnych centra te ulegają stosunkowo silnej hydratacji, nazwanej przez autora zewnątrzsferową hydratacją (outer-sphere hydration)¹¹ chelatów. Zagadnieniu temu poświęcony będzie rozdział 6.

Jak wynika z powyższych rozważań, model podziału cząsteczek hydrofobowych zawodzi w przypadku badania podziału kompleksów metali z ligandami organicznymi zawierającymi atomy donorowe. Może on być jednak przydatny jako element bardziej złożonego modelu podziału kompleksów metali, opisujący oddziaływania węglowodorowych fragmentów skoordynowanych ligandów cząsteczki chelatu w obu fazach ciekłych. Korzystając z większej bazy danych o rozpuszczalności węglowodorów alifatycznych w wodzie⁶⁵

otrzymujemy⁶⁶ następujące równanie na energię swobodną rozpuszczania w wodzie w temperaturze 25°C czystego ciekłego węglowodoru o objętości molowej V_c , czyli przeniesienia jednego mola węglowodoru do idealnego roztworu rozcieńczonego:

$$\Delta G_{\circ}^{\circ} = -6,49 + 0,219 V_c \quad (5.3)$$

Równanie (5.3) z zadowalającą dokładnością opisuje rozpuszczalność w wodzie węglowodorów alifatycznych (od C_4 do C_{10}). Duża dodatnia wartość ΔG_{\circ}° jest wynikiem tworzenia się uporządkowanej tetraedrycznej struktury wody w roztworze wokół hydrofobowych, węglowodorowych fragmentów cząsteczki.¹⁵ W przypadku cząsteczek zawierających ponadto centra hydrofilowe, a więc i acetyloacetonianów metali, równanie (5.3) przecenia wielkość efektu hydrofobowego. Wokół hydrofilowych fragmentów cząsteczki woda nie ma bowiem struktury hydrofobowej, a co więcej, obecność kilku heteroatomów częściowo zakłóca hydratację hydrofobową najbliższych reszt węglowodorowych (będzie o tym mowa w § 5.2).

Dokładniejsze i bardziej realne wartości standardowych funkcji rozpuszczania chelatu w wodzie można otrzymać wówczas, gdy energię swobodną koreluje się nie z objętością molową chelatu, ani nawet z objętością jego grup hydrofobowych (reszt węglowodorowych), ale z polem powierzchni wszystkich elementów hydrofobowych cząsteczki. Pola powierzchni hydrofobowych elementów cząsteczki w takim modelu powierzchniowym (solvent surface area model)^{62,67,68} obliczane są według Bondiego⁶⁹ na podstawie wartości promieni van der Waalsa. Równanie korelacyjne dla n-alkanów w 25°C przybiera wtedy postać:

$$\Delta G_{\circ}^{\circ} = -2,53 + 2,57 \text{ ACRHD} \quad (5.4)$$

gdzie ACRHD oznacza sumę powierzchni elementów składowych cząsteczki węglowodoru (w $10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$).

Powyższe korelacje empiryczne dotyczą jedynie energii swobodnej rozpuszczania w wodzie w 25°C. Jednak na podstawie publikowanych danych dla węglowodorów alifatycznych, alicyklicznych i aromatycznych od C_4 do C_{15} , można przyjąć

z dokładnością do kilku kJ mol⁻¹, że ich standardowa entalpia rozpuszczenia w wodzie w 25°C jest stała i równa zeru. Wówczas $T\Delta S_{\text{a}}^{\circ} = -\Delta G_{\text{a}}^{\circ}$.

Bardzo proste empiryczne zależności standardowych funkcji termodynamicznych rozpuszczenia ciekłych węglowodorów w wodzie od liczby atomów wodoru (n_{H}) w ich cząsteczkach dla różnych temperatur podają Gill i Wadsö.⁷⁰ Dla alkanów i alkenów od C₃ do C₉ w 25°C spełnione są zależności: $\Delta G_{\text{a}}^{\circ, \text{x}} = 6,4 + 1,85 n_{\text{H}}$ oraz $\Delta S_{\text{a}}^{\circ, \text{x}} = -21,5 - 5,9 n_{\text{H}}$, skąd otrzymujemy:

$$\Delta G_{\text{a}}^{\circ} = -3,56 + 1,85 n_{\text{H}} \quad (5.5)$$

$$\Delta S_{\text{a}}^{\circ} = 11,9 - 5,9 n_{\text{H}} \quad (5.6)$$

$$\Delta H_{\text{a}}^{\circ} = 0,09 n_{\text{H}} \quad (5.7)$$

Podstawiając do równania (5.7) największą spotkaną w tej pracy wartość $n_{\text{H}} = 22$ dla Be(zehpd)₂ otrzymujemy $\Delta H_{\text{a}}^{\circ} = 2,0$ kJ mol⁻¹, co jest zgodne z wcześniejszym założeniem, że $\Delta H_{\text{a}}^{\circ} \approx 0$.

Zastosowanie powyższych modeli do oszacowania wartości termodynamicznych funkcji hydratacji zewnątrzsferowej chelatów metali opisane zostanie w § 5.2.

5.3. Doświadczalne dowody hydratacji hydrofobowej

β-diketonianów metali

Jak długo nie będziemy dysponować wynikami badań struktury wodnych roztworów obojętnych chelatów metali, tak długo głównym dowodem hydratacji hydrofobowej tych chelatów będzie zgodność wartości standardowych funkcji termodynamicznych rozpuszczenia w wodzie lub podziału tych chelatów, przypadających na jedną dodatkową grupę metylenową w ligandzie, najczęściej $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{CH}_2)$, z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi dla węglowodorów.

Systematyczne badania rozpuszczalności w wodzie chelatów miedzi(II)²⁷ i żelaza(III)⁴⁸ z ligandami szeregu homologicznego acetyloacetonu, a także badania podziału tych chelatów⁴⁹ w układzie woda/heksan wykonał Koshimura. Z podanych przez niego wartości eksperymentalnych w 20°C otrzymujemy $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{CH}_2) \cong 3,7$ kJ mol⁻¹, tj. wartość bardzo bliska średniej wartości wyznaczonej dla rozpuszczalności węglowodorów w wodzie (p. § 5.1).

Pełniejsze wyniki potwierdzające hipotezę hydratacji hydrofobowej chelatów berylu z ligandami dwóch szeregów homologicznych acetyloacetonu¹¹ uzyskał autor niniejszej pracy. Tablica 4 przedstawia przyrosty poszczególnych termodynamicznych funkcji podziału chelatów przypadające na jedną dodatkową grupę CH₂ w ligandzie w temperaturze 25°C. Do obliczeń wykorzystano wartości standardowych termodynamicznych funkcji podziału chelatów podane w Tablicach 1 - 3.

Tablica 4 Zmiany standardowych termodynamicznych funkcji podziału β-diketonianów berylu w układzie woda/heksan w 25°C, spowodowane przyłączeniem dodatkowej grupy CH₂ do cząsteczki ligandu w dwóch szeregach homologicznych acetyloacetonu, obliczone jako połowa różnicy odpowiednich funkcji podziału dla dwóch kolejnych chelatów

L. p.	Ligandy	$\Delta G_p^0(\text{CH}_2)$	$\Delta H_p^0(\text{CH}_2)$	$\Delta S_p^0(\text{CH}_2)$	$\Delta C_{p2}^0(\text{CH}_2)$
		kJ mol ⁻¹		J mol ⁻¹ K ⁻¹	
1	$\frac{\text{zehxd}}{\text{acac}}$	-3,43 ± 0,03	+1,3 ± 0,3	+15,9 ± 1,0	-127 ± 50
2	$\frac{\text{zehpd}}{\text{zehxd}}$	-3,23 ± 0,04	+1,1 ± 1,1	+14 ± 4	-
3	$\frac{\text{macac}}{\text{acac}}$	-1,65 ± 0,04	-1,9 ± 0,3	-0,9 ± 1,0	-37 ± 49
4	$\frac{\text{eacac}}{\text{macac}}$	-3,16 ± 0,07	-2,0 ± 0,5	+4,1 ± 1,6	-23 ± 84

Dla chelatów z ligandami pierwszego szeregu homologicznego acetyloacetonu: Be(acac)₂ - Be(zehxd)₂ - Be(zehpd)₂; gdzie kolejne grupy metylenowe rozbudowują liniowo podstawnik alkilowy przy pierścieniu chelatowym liganda, obserwujemy przyrosty energii swobodnej podziału zgodne w granicach błędów z wartością oczekiwaną dla hydratacji hydrofobowej. Odpowiednie wartości literaturowe dla analogicznych chelatów miedzi(II), żelaza(III)

i kobaltu(III) mieszczą się w granicach od $-3,8$ do $-3,1$ kJ mol^{-1} .^{17,43} Przyrosty entalpii są, jak należało oczekiwać, niewielkie - bliskie zera, natomiast przyrosty entropii są zbliżone (z odwrotnym znakiem) do wartości średniego przyrostu na grupę CH_2 entropii rozpuszczania węglowodorów w wodzie w 25°C , $\Delta S_p^0(\text{CH}_2) = -11,3 \pm 0,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, obliczonej na podstawie danych Gilla i Wadsö.⁷⁰ Natomiast przyrost ciepła właściwego (z odwrotnym znakiem) jest wyraźnie większy od odpowiedniej⁷⁰ wartości $\Delta C_p^0(\text{CH}_2) = 67 \pm 2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i w granicach błędu jest zbliżony do wartości $90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ typowej^{61,71} dla hydratacji hydrofobowej.

Znacznie mniejsze przyrosty funkcji termodynamicznych na grupę CH_2 obserwujemy dla pary chelatów z ligandami początku drugiego szeregu homologicznego acetyloacetonu: $\text{Be}(\text{acac})_2$ - $\text{Be}(\text{macac})_2$, gdzie podstawnik przyłączony bezpośrednio do pierścienia chelatowego w pozycji 3 znajduje się w położeniu orto względem dwóch grup metylowych, a więc w ich najbliższym sąsiedztwie. Grupy te znacznie ekranują hydrofobową powierzchnię dodanego podstawnika (grupy). Zgodnie z modelem pola powierzchni rozpuszczalnika⁶⁷ hydratacja hydrofobowa ekranowanej grupy jest słabsza niż takiej samej grupy izolowanej. Obliczenia swobodnej powierzchni tak ekranowanej grupy CH_2 , wykonane¹⁴ na podstawie literaturowych⁶⁷ wartości dekrementów powierzchni, wykazały doskonałą zgodność eksperymentalnej wartości $\Delta G_p^0(\text{CH}_2) = -1,65 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla tej pary chelatów z wartością obliczoną na podstawie modelu powierzchniowego. Podobnie mały przyrost wartości $\Delta G_p^0(\text{CH}_2) = -1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ dla analogicznej pary chelatów $\text{Co}(\text{acac})_3$ - $\text{Co}(\text{macac})_3$ zaobserwowali wcześniej Hopkins i Douglas,¹⁷ proponując jednak odmienną interpretację efektu. Przyrosty pozostałych funkcji termodynamicznych dla omawianej pary chelatów berylu tylko jakościowo odpowiadają modelowi i wskazują na możliwy udział innych czynników.¹⁴ Przyrosty funkcji termodynamicznych dla drugiej pary chelatów tego szeregu: $\text{Be}(\text{macac})_2$ - $\text{Be}(\text{eacac})_2$; są już zbliżone do wartości typowych dla nieekranowanych lub słabo ekranowanych grup CH_2 , co jest zgodne z oczekiwaniem, gdyż dodatkowa grupa CH_2 znajduje się tu już w dużej odległości od obu podstawników metylowych.

Struktura ciekłej wody silnie zależy od temperatury; ze wzrostem temperatury osłabia się też hydratacja hydrofobowa w roztworach wodnych.⁶³ Podobnie ukierunkowana, wyraźna zależność od temperatury przejawiają wartości $\Delta H_P^0(\text{CH}_2)$ i $\Delta S_P^0(\text{CH}_2)$ pierwszego szeregu koordynacyjnie nasyconych chelatów berylu, co można wykazać na podstawie danych Tablicy 1.

Należy pamiętać, że wartości przyrostów termodynamicznych funkcji podziału chelatów na grupę CH_2 nie odnoszą się tylko do procesów zachodzących w fazie wodnej, lecz do łącznego efektu różnicy w oddziaływaniach pary chelatów w obu fazach. Ponieważ jednak, jak już ustalono, roztwory badanych chelatów w rozpuszczalniku alifatycznym można traktować jako roztwory regularne, to efekt entropowy w fazie organicznej jest praktycznie jednaki dla wszystkich tych chelatów, zaś efekt entalpowy powinien być nieznaczny, gdyż przyrost entalpii podziału chelatów w układzie woda/heksan, spowodowany wzrostem objętości molowej chelatów, będzie - zgodnie ze wzorem (4.3) - z nadmiarem skompensowany (patrz Tablica 5) spadkiem wartości parametrów rozpuszczalności chelatów w szeregach homologicznych, stwierdzonym⁴³ dla innych chelatów i również oczekiwanym dla chelatów berylu. Tak więc bez obawy popełnienia istotnego błędu możemy przypisać cały obserwowany przyrost termodynamicznych funkcji podziału chelatów berylu zjawisku hydratacji hydrofobowej w fazie wodnej.

Jeszcze inny argument na rzecz hydratacji hydrofobowej koordynacyjnie nasyconych β -diketonianów metali w roztworach wodnych przytaczają Yoshimura, Sato i Kikuchi.⁵⁹ Argumentem tym jest pojawienie się minimum na krzywych przedstawiających zależności temperaturowe rozpuszczalności acetyloacetonianu kobaltu(III) w wodzie i jej mieszaninach z małymi ilościami dimetylosulfotlenku, podobnych do minimum występujących na krzywych rozpuszczalności węglowodorów w wodzie. W miarę wzrostu stężenia DMSO hydratacja hydrofobowa chelatu w roztworze słabnie. Podobne minimum na krzywej rozpuszczalności acetyloacetonianu chromu(III) obserwowali również Yamamoto.⁵⁴

6. HYDRATACJA ZEWNĄTRZSFEROWA CHELATÓW

6.1. Specyficzna hydratacja chelatów - próby interpretacji

Niezgodność eksperymentalnych wartości termodynamicznych funkcji podziału chelatów metali, nawet koordynacyjnie nasyconych, z wartościami obliczonymi według modeli ekstrakcji cząsteczek hydrofobowych (patrz § 5.2) wskazuje na istnienie specyficznych oddziaływań chelatów w fazie wodnej, nie uwzględnionych w tym modelach. Hydratacja kompleksów metali (także β -diketonianów) w wewnętrznej sferze koordynacyjnej jonu centralnego i jej wpływ na ekstrakcję kompleksów zostały opisane w literaturze już we wczesnych latach sześćdziesiątych przez Irvinga i Edgingtona⁷² oraz Zołotowa i Alimarina⁷³ (zagadnieniu temu poświęcony będzie rozdział 7). Koncepcja ta stała się podstawą powszechnie zaakceptowanego modelu ekstrakcji synergetycznej kompleksów koordynacyjnie nienasyconych.

W roku 1964 Hopkins i Douglas¹⁷ na przykładzie podziału β -diketonianów metali trójwartościowych po raz pierwszy opisali hydratację kompleksów koordynacyjnie nasyconych i jej wpływ na równowagi podziałowe chelatów. Była to praca o fundamentalnym znaczeniu, ale zapewne duża popularność modelu hydratacji wewnątrzsferowej przeszkodziła autorom w znalezieniu właściwej interpretacji wyników, gdyż zaproponowany przez nich model zakładał mało prawdopodobne oddziaływanie atomów tlenu w cząsteczkach wody z jonami centralnymi chelatów przez "otwarte płaszczyzny oktaedrycznego ugrupowania donorowych atomów ligandów".¹⁷ Taki model nie mógł wyjaśnić wielu zasadniczych różnic w ekstrakcji chelatów koordynacyjnie nienasyconych i nasyconych, a zwłaszcza braku efektu synergetycznego w ekstrakcji tych ostatnich. Nie zyskał on również potwierdzenia eksperymentalnego.

Tymczasem już wcześniej znane były prace wskazujące na istnienie oddziaływań specyficznych β -diketonianów metali z organicznymi rozpuszczalnikami protonodonorowymi, zwłaszcza z chloroformem.⁷⁴ Zagadnienie to cieszyło się dużym zainteresowaniem chemików stosujących różnorodne techniki badawcze.⁴⁴⁻⁴⁶ Badając widma w podczerwieni roztworów chelatów w CCl_4 zawierającym w niewielkich stężeniach alkohol, chloroform lub wodę,

Davis i Fackler⁴⁴ znaleźli bezpośrednie dowody na powstawanie wiązań wodorowych między cząsteczkami rozpuszczalników protono-donorowych i chelatów, chociaż w świetle późniejszych badań wydaje się dziwnym, że autorzy nie stwierdzili hydratacji chelatów o konfiguracji tetraedrycznej: acetyloacetonianów berylu i cynku. Również Motley i Melon⁷⁵, stosując metodę miareczkowania fazy organicznej po ekstrakcji, nie stwierdzili hydratacji badanych chelatów, m.in. β -diketonianów żelaza(III), w nasyconym wodą chloroformie, choć w tym przypadku przyczyna niepowodzenia była z pewnością konkurencja chloroformu, który tworząc wiązanie wodorowe z centrum hydrofilowym chelatów wypierał stamtąd cząsteczki wody.

Nieco później zaczęły pojawiać się liczne prace dotyczące hydratacji atomów tlenu w cząsteczkach związków organicznych w roztworach wodnych, m.in. Franka,⁴⁵ Wadsö,⁷¹ Cabaniego⁷⁶ i innych autorów. Jednak prace te początkowo nie zainteresowały chemików zajmujących się ekstrakcją kompleksów metali.

6.2. Model hydratacji zewnątrzsferowej i termodynamika hydratacji chelatów

W roku 1975 autor niniejszej pracy postawił hipotezę, że koordynacyjnie nasycone chelaty metali są hydratowane w roztworach wodnych w wyniku tworzenia wiązań wodorowych między cząsteczkami wolnej wody z roztworu a donorowymi atomami tlenu przyłączonych ligandów, tj. w zewnętrznej sferze koordynacyjnej jonu centralnego. Próba weryfikacji hipotezy stały się badania nad termodynamiką podziału serii alifatycznych β -diketonianów berylu - jedynego metalu dwuwartościowego tworzącego obojętne, koordynacyjnie nasycone, tetraedryczne chelaty z ligandami mającymi dwa donorowe atomy tlenu. Użycie jako ligandów najniższych członów szeregu homologicznego acetyloacetonu zapewniało możliwość doświadczalnego wyznaczenia wartości stałych podziału chelatów (patrz § 3.3).

Hipoteza o zewnątrzsferowej hydratacji chelatów i wstępne wyniki badań weszły w skład referatu o termodynamice ekstrakcji acetyloacetonianów metali,⁷⁷ przedstawionego na Międzynarodowej Konferencji Ekstrakcji w Toronto w roku 1977, a pełna praca

została opublikowana w roku 1981.¹⁴ Najważniejsze jej wyniki są przedstawione w Tablicy 1. Praca ta potwierdziła postawioną hipotezę w sposób pośredni. Eksperymentalne wartości standardowych termodynamicznych funkcji podziału β -diketonianów berylu w układzie woda/heksan¹⁴ okazały się porównywalne z odpowiednimi wartościami wyznaczonymi dla procesu rozpuszczania w wodzie ciekłych organicznych związków tlenowych^{15,76} (po uwzględnieniu różnic wynikających z rozmiarów cząsteczek, wkładu oddziaływań w fazie organicznej, różnych stanów standardowych itp). Pozwoliło to wnioskować, że podobnie jak organiczne związki tlenowe,¹⁵ również i chelaty są hydratowane w wyniku utworzenia wiązań wodorowych pomiędzy atomami tlenu w cząsteczce a cząsteczkami wody.

Stwierdzenie istnienia oddziaływań specyficznych prowadzących do utworzenia wiązań wodorowych między cząsteczkami wody z roztworu a hydrofilowymi centrami polarnymi cząsteczek rozpuszczonego w wodzie chelatu pozwala na przedstawienie modelu, który umożliwia półempiryczną ocenę energii oddziaływań chelatów metali z fazą wodną w procesach ekstrakcji. W tym celu dzielimy umownie cząsteczkę chelatu RY na część (centrum) hydrofilową Y i resztę (reszty) węglowodorową o charakterze hydrofobowym R, po czym rozpatrujemy odrębnie oddziaływanie z wodą każdej z tych części.^{*)} Wówczas standardowe termodynamiczne funkcje rozpuszczania przybierają postać:

$$\Delta X_{\circ}^{\circ} = \Delta X_{\circ}^{\circ}(R) + \Delta X_{\circ}^{\circ}(Y) \quad (8.1)$$

gdzie $\Delta X_{\circ}^{\circ}(Y)$ - składowa standardowej termodynamicznej funkcji rozpuszczania opisująca przeniesienie do wody polarnego centrum cząsteczki chelatu - jest zdefiniowana jako różnica wartości standardowej funkcji rozpuszczania ciekłego chelatu w wodzie otrzymanej z danych eksperymentalnych, ΔX_{\circ}° , i wartości obliczonej dla całej cząsteczki RY lub tylko dla jej reszty

*) Podziału takiego nie dokonujemy przy obliczaniu termodynamicznych funkcji oddziaływań cząsteczki chelatu w fazie organicznej, ponieważ dysponujemy równaniami teorii roztworów regularnych, które umożliwiają opis oddziaływań cząsteczki jako całości.

węglowodorowej R na podstawie wybranego modelu ekstrakcji cząsteczek hydrofobowych, $\Delta X_{\text{R}}^{\circ}$.

Ze wzorów (6.1) i (5.1) otrzymujemy następujące wyrażenia:

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ}(Y) = \Delta G_{\text{C}}^{\circ} - \Delta G_{\text{P}}^{\circ} - \Delta G_{\text{R}}^{\circ}(R) \quad (6.2)$$

$$\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(Y) = \Delta H_{\text{C}}^{\circ} - \Delta H_{\text{P}}^{\circ} - \Delta H_{\text{R}}^{\circ}(R) \quad (6.3)$$

gdzie $\Delta G_{\text{C}}^{\circ}$ i $\Delta H_{\text{C}}^{\circ}$ dane są wzorami (4.7) i (4.8), a wartość $\Delta S_{\text{R}}^{\circ}(Y)$ obliczamy według wzoru analogicznego do (3.12).

Wartości $\Delta X_{\text{R}}^{\circ}(R)$ dla badanych chelatów koordynacyjnie nasyconych (z wyjątkiem $\text{Be}(\text{macac})_2$ i $\text{Be}(\text{eacac})_2$, patrz § 5.3) obliczono przy zastosowaniu trzech modeli ekstrakcji cząsteczek hydrofobowych opisanych w § 5.2, tj. posługując się równaniami (5.3) i (5.4) (w obu tych modelach przyjęto $\Delta H_{\text{R}}^{\circ}(R) = 0$) oraz równaniami (5.5) i (5.7). Wartości $\Delta X_{\text{P}}^{\circ}$ wzięto z Tabelic 1 i 3, a $\Delta X_{\text{C}}^{\circ}$ obliczono za pomocą równań (4.7) i (4.8). Dla heksanu przyjęto $V_{\text{C}} = 131 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $\delta = 14,0 \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$, a dla heptanu odpowiednio $147 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i $15,2 \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$.²⁹ Objętości molowe ($v \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) i parametry rozpuszczalności ($w \text{ J}^{0,5} \text{ cm}^{-1,5}$) chelatów wzięto lub obliczono na podstawie danych literaturowych.^{11,29,41,55,60} Objętość molową $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ oszacowano dodając do wartości dla $\text{Co}(\text{acac})_3$ potrójną wartość różnicy inkrementów objętości molowych atomów siarki ($10,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) i tlenu ($5,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).⁶⁰ Wyniki obliczeń zestawiono w Tabelicy 5.

Analiza Tabelicy 5 wskazuje na dobrą zgodność wartości $\Delta G_{\text{R}}^{\circ}(R)$ obliczonych dla modelu powierzchniowego (B) i modelu liczby atomów wodoru (C). W obu przypadkach obliczenia dotyczą hydratacji hydrofobowej węglowodorowej reszty R cząsteczki chelatu. Wartości energii swobodnej i entalpii rozpuszczania w wodzie odnoszące się do grup hydrofilowych Y chelatów przyjmują dla obu modeli rozsądne wartości ujemne. Pewnym zaskoczeniem są jedynie zbyt mało ujemne (a w paru przypadkach nawet dodatnie) wartości $\frac{1}{n} \Delta S_{\text{R}}^{\circ}(Y)$. Zapewne więc oba te modele nieco przeceniają efekt hydratacji hydrofobowej reszty R cząsteczki. Interesujące jest tu stwierdzenie, że podobnie zawyżone wartości entropii hydratacji cyklicznych eterów i dieterów Cabani⁷⁶ interpretował

Tablica 5. Udziały części hydrofilowych (Y) pojedynczego ligandu w standardowych funkcjach termodynamicznych rozpuszczania β -diketonianów metali w wodzie w 25°C, obliczone na podstawie trzech modeli hydratacji hydrofobowej cząsteczki chelatu: A) izobjętościowego, B) powierzchniowego, C) liczby atomów wodoru. Liczby w nawiasach oznaczają wartości oszacowane. Wymiary ΔG_S^0 i ΔH_S^0 podane w kJ mol⁻¹, a ΔS_S^0 - w J mol⁻¹ K⁻¹

Chelat ML _n	M(n+)	Be(2+)			Cr(3+)	Co(3+)	
	L ⁻	acac	z4hxd	z4hpd	acac	acac	Sacac
V _c , cm ³ mol ⁻¹		190	(222)	(254)	267	261	(277)
δ _c , J ^{0.5} cm ^{-1.5}		18,8	(18,2)	(17,8)	19,8	19,9	(19,9)
ΔG _o ⁰ , kJ mol ⁻¹		-2,1	-2,6	-2,9	0,8	0,9	1,3
ΔH _o ⁰ , kJ mol ⁻¹		2,9	2,4	2,1	5,6	5,7	6,1
A, 10 ⁹ cm ² mol ⁻¹		10,64	13,34	16,04	15,96	15,96	15,96
n _H		14	18	22	21	21	21
A	ΔG _S ⁰ (R)	35,1	42,1	49,1	52,0	50,7	54,2
	$\frac{1}{n} \Delta G_S^0(Y)$	-17,3	-17,6	-18,0	-18,0	-18,7	-13,7
	$\frac{1}{n} \Delta H_S^0(Y)$	-10,9	-12,4	-13,6	-14,6	-15,7	-4,6
	$\frac{1}{n} \Delta S_S^0(Y)$	21,6	17,4	14,8	11,4	10,0	30,5
B	ΔG _S ⁰ (R)	24,8	31,7	39,7	38,5	38,5	38,5
	$\frac{1}{n} \Delta G_S^0(Y)$	-12,1	-12,4	-12,8	-13,5	-14,6	-8,4
	$\frac{1}{n} \Delta H_S^0(Y)$	-10,9	-12,4	-13,6	-14,6	-15,7	-4,6
	$\frac{1}{n} \Delta S_S^0(Y)$	+4,2	0,0	-2,7	-4,0	-3,6	+12,7
C	ΔG _S ⁰ (R)	22,3	29,7	37,1	35,3	35,3	35,3
	ΔH _S ⁰ (R)	1,3	1,6	2,0	1,9	1,9	1,9
	$\frac{1}{n} \Delta G_S^0(Y)$	-10,9	11,4	-12,0	-12,4	-13,5	-7,4
	$\frac{1}{n} \Delta H_S^0(Y)$	-11,5	-13,2	-14,6	-15,3	-16,3	-5,3
	$\frac{1}{n} \Delta S_S^0(Y)$	-2,0	-6,0	-8,7	-9,7	-9,4	+7,0

jako wynik częściowego zaburzenia hydrofobowej hydratacji cząsteczki w pobliżu hydrofilowych atomów tlenu.

Analiza wartości współczynników wysalania chelatów (patrz rozdział 8) wskazuje na celowość przyjęcia podobnego założenia i odpowiedniego skorygowania przedstawionego modelu.

Zgodnie z oczekiwaniami, model (A) hydratacji cząsteczki izobjętościowej, który zakłada hydratację hydrofobową całej cząsteczki chelatu, znacznie przecenia obliczony efekt termodynamiczny. Duże dodatnie wartości $\frac{1}{n} \Delta S_s^0(Y)$ nie mają sensu fizycznego nawet wówczas, gdy pamięta się, że odzwierciedlają one różnicę efektów hydratacji hydrofobowej hipotetycznych części węglowodorowych i hydratacji specyficznej rzeczywistej grupy hydrofilowej ligandu.

Warto w tym miejscu zauważyć, że podobne efekty przecenienia wielkości hydratacji hydrofobowej powinny wystąpić także przy obliczaniu funkcji termodynamicznych rozpuszczania w wodzie wszystkich substancji zawierających w cząsteczkach grupy hydrofilowe, kiedy oblicza się energię potrzebną na utworzenie w rozpuszczalniku "dziury" mogącej pomieścić całą cząsteczkę substancji rozpuszczonej, jak to ma miejsce np. w teorii cząstek kalibrowanych. Zapewne ta właśnie przyczyna spowodowała, że wartość entropii oddziaływań specyficznych acetyloacetonianu chromu(III) z wodą otrzymana przez Yamamoto⁵⁴ okazała się dodatnia.

Wielkości $\frac{1}{n} \Delta S_s^0(Y)$ z Tablicy 5 można traktować jako funkcje termodynamiczne rozpuszczania w wodzie części hydrofilowej każdego z ligandów badanych chelatów. Relacja między termodynamicznymi funkcjami rozpuszczania substancji w wodzie a odpowiednimi funkcjami hydratacji ΔX_h^0 , które są najbardziej obiektywną miarą oddziaływania substancji z wodą, przedstawiona jest równaniem:

$$\Delta X_s^0 = \Delta X_v^0 + \Delta X_h^0 \quad (6.4)$$

gdzie ΔX_v^0 oznacza standardową termodynamiczną funkcję parowania.

Na podstawie danych literaturowych⁷⁶ można oszacować wartość $\Delta X_v^0(Y)$ składowych funkcji ΔX_v^0 odnoszące się do grupy

hydrofilowej dwóch atomów tlenu w położeniach -1,3- lub -1,4- w pięcio- i sześciocząłowych pierścieniach nasyconych dieterów, dioksolanu i dioksanu. Cząsteczki tych eterów stanowią jednak niezbyt dokładne modele quasi-aromatycznego pierścienia ligandu acetyloacetonowego, tak więc oszacowane wartości $\Delta X_v^0(Y)$ - a w konsekwencji również i $\Delta X_h^0(Y)$ - obarczone są dużym błędem. Jeżeli jednak interesuje nas głównie porównanie właściwości hydratacyjnych poszczególnych chelatów, możemy założyć, że wkład hydrofilowej grupy ligandów różnych β -diketonianów w wartość ΔX_v^0 jest jednakowy, w związku z czym możemy porównywać ze sobą jako miarę specyficznej hydratacji tych grup hydrofilowych odpowiednie wartości $\frac{1}{n}\Delta X_v^0(Y)$. Wnioski sformułowane na podstawie tych porównań praktycznie nie zależą od zastosowanego modelu obliczania $\Delta X_s^0(R)$.

Spadek wartości wszystkich funkcji $\frac{1}{n}\Delta X_s^0(Y)$ w homologicznym szeregu chelatów berylu wskazuje, że stopień zewnątrzsferowej hydratacji chelatów rośnie ze wzrostem liczby grup metylenowych w ligandach. Podobny wniosek autor przedstawił już wcześniej¹¹ na podstawie analizy wartości termodynamicznych funkcji podziału tych chelatów, interpretując tę zależność jako rezultat wzrostu gęstości elektronowej na donorowych atomach tlenu ligandów w szeregu homologicznym acetyloacetonu, spowodowanego wpływem indukcyjnym podstawników. Wniosek ten jest zgodny z sekwencją wzrostu wartości pK_a w szeregu β -diketonów: Hacac < Hzehxd < Hshspd,⁷⁸ chociaż wartość pK_a dla Hzehpd jest bliska wartości dla Hshpd.⁷⁹ Można więc przyjąć, że wzrastająca gęstość elektronowa na atomach tlenu w ligandach powoduje silniejszą hydratację tych atomów.

Acetyloacetoniany trójwartościowych kobaltu i chromu są silniej hydratowane (na jeden ligand) niż acetyloacetonian berylu. Efekt ten może być spowodowany większą dostępnością dla cząsteczek wody oktaedrycznego niż tetraedrycznego centrum hydrofilowego, ale może on także być wynikiem specyficznego wpływu jonu centralnego na jonowość wiązania metal-tlen, gęstość elektronową na donorowych atomach tlenu ligandu i siłę wiązania wodorowego z udziałem tych atomów.⁸⁰ Potwierdzeniem słuszności tego ostatniego przypuszczenia jest nieco silniejsza hydratacja zewnątrzsferowa acetyloacetonianu kobaltu niż chromu.

Porównanie wartości $\frac{1}{n} \Delta X_{\text{a}}^{\circ}(Y)$ dla $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ i $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ wskazuje na ogromny spadek - wręcz jakościową różnicę - stopnia hydratacji zewnątrzsferowej tioacetyloacetonianu w porównaniu z jego analogiem bez donorowych atomów siarki. Zagadnienie to będzie szerzej omówione w § 6.3.

6.3. Podział monotio- β -diketonianów

Przyjęcie modelu zewnątrzsferowej hydratacji kompleksów metali w fazie wodnej, tj. tworzenia wiązań wodorowych między cząsteczkami wolnej wody a hydrofilowym centrum kompleksu, czyli donorowymi atomami tlenu skoordynowanych ligandów, pozwala przynajmniej w części odpowiedzieć *a priori* na pytanie, jak zmienia się termodynamiczne funkcje podziału koordynacyjnie nasyconego chelatu, jeżeli choć jeden donorowy atom tlenu w ligandzie acetyloacetonowym zastąpimy atomem siarki. Zastąpienie tlenu siarką, która jest mniej elektroujemna i wykazuje znacznie słabszą od tlenu tendencję tworzenia wiązań wodorowych, powinno osłabić oddziaływania cząsteczkowe chelatu w fazie wodnej i ułatwić jego przeniesienie do fazy organicznej. Problem ten ma znaczenie praktyczne, gdyż ekstrahenty chelatujące zawierające jeden lub dwa donorowe atomy siarki są od dawna stosowane w chemii analitycznej,⁸¹ a ostatnie dwa dziesięciolecia przyniosły znaczny wzrost zainteresowania tematyką ekstrakcji jonów metali d-elektronowych tio- β -diketonami.^{82,83} Tymczasem, zapewne ze względu na nietrwałość alifatycznych monotio- β -diketonów i ich chelatów w układach ekstrakcyjnych⁸⁴ oraz bardzo wysokie wartości stałych podziału chelatów metali z aromatycznymi tio- β -diketonami, w literaturze praktycznie nie ma danych dotyczących termodynamiki podziału tio- β -diketonianów. Jedyne opublikowane wartości stałych podziału monotioacetyloacetonianów niklu i cynku⁸⁵ wydają się błędne, co będzie wyjaśnione poniżej. Ponadto wartości te nie nadają się do takiego porównania, gdyż acetyloacetoniany niklu i cynku odpowiadające badanym tioacetyloacetonianom są koordynacyjnie nienasycone, a więc znaleziony efekt będzie tu sumą oczekiwanego efektu zmian stopnia hydratacji zewnątrzsferowej i efektu zmiany stopnia

hydratacji wewnątrzsferowej chelatu, spowodowanego zmniejszeniem się liczby koordynacyjnej jonu centralnego w kompleksie zawierającym donorowe atomy siarki (patrz str. 67).

Przedstawione w Tablicy 3 wartości termodynamicznych funkcji podziału acetyloacetonianu i mono tioacetyloacetonianu kobaltu(III) pozwalają zweryfikować przewidywania wynikające z hipotezy o zewnątrzsferowej hydratacji chelatów za pośrednictwem wiązania wodorowego. Zgodnie z oczekiwaniami, wartości stałych podziału $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ są znacznie wyższe niż dla $\text{Co}(\text{acac})_3$, jak również mniej dodatnia jest entalpia podziału $\text{Co}(\text{Sacac})_3$. Odpowiada to słabszej dehydratacji tioacetyloacetonianu w procesie jego przeniesienia z wody do heptanu. Również mniej dodatnia entropia podziału $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ jest zgodna z prostym modelem znacznie silniejszej specyficznej hydratacji atomów tlenu niż siarki w chelacie.

Jeżeli stopień specyficznej hydratacji atomu siarki w chelacie jest pomijalnie mały w stosunku do hydratacji atomu tlenu, to różnice wartości standardowych funkcji podziału $\text{Co}(\text{acac})_3$ i $\text{Co}(\text{Sacac})_3$, oznaczone jako $\Delta(\Delta X_p^0)$, można przypisać specyficznej hydratacji trzech dodatkowych atomów tlenu w hydrofilowym centrum $\text{Co}(\text{acac})_3$, o tyle bowiem mniej atomów tlenu ma cząsteczka $\text{Co}(\text{Sacac})_3$. Wielkości te dla takiego zespołu atomów hydrofilowych są równe standardowym termodynamicznym funkcjom hydratacji określonym równaniem (6.4), jeżeli za stany standardowe przyjmiemy gaz idealny o stężeniu chelatu 1 mol dm^{-3} i idealny rozcieńczony roztwór wodny o tym samym stężeniu. Na jeden atom tlenu w ligandzie przypadają więc następujące udziały, obliczone jako $\frac{1}{3} \Delta(\Delta X_p^0)$: $\Delta G_h^0 \cong -6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_h^0 \cong -22 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta S_h^0 \cong -33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Jeżeli założymy ponadto, że wkład dwóch atomów tlenu jednego ligandu w wartość funkcji ΔX_h^0 jest addytywny, co nie wydaje się zupełnie ściśle,⁶⁶ możemy oszacować, że standardowe funkcje hydratacji zewnątrzsferowej przypadające na jeden ligand w acetyloacetonianie kobaltu(III) przybierają wartości (w przybliżeniu): $\Delta G_h^0 \cong -10 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_h^0 \cong -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta S_h^0 \cong -30 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Powodem wyboru kobaltu(III) jako jonu centralnego w badanych tu chelatach był fakt, że tworzy on trwałe, koordynacyjnie

nasycone chelaty z obydwoma interesującymi nas ligandami. Próby znalezienia podobnych par chelatów innych metali, m.in. berylu i chromu(III), skończyły się niepowodzeniem, być może z powodu mniejszej trwałości ich monoacetyloacetonianów.⁸² Natomiast pewnym zaskoczeniem okazały się wysokie stałe podziału monoacetyloacetonianu cynku. Otrzymane przez autora wartości P_M dla $Zn(Sacac)_2$ w układzie woda/heksan (Tablica 2) są kilkakrotnie wyższe od opublikowanych przez Lebana, Jeffriesa i Fresco⁸⁶ analogicznych wartości P_M , ale zmierzonych w układzie woda/-chloroform, gdzie przede wszystkim ze względu na wiązanie wodorowe chloroformu do atomów tlenu w ligandach,⁴⁵ ale także i silniejsze oddziaływania niespecyficzne chelatu z chloroformem niż z heptanem należało oczekiwać znacznie lepszej ekstrakcji $Zn(Sacac)_2$. Ponieważ przy wartościach P_M rzędu 10^3 nawet nieznaczne odejście od warunków zapewniających prawidłowy pomiar stałej podziału chelatu prowadzi do znacznego obniżenia mierzonej wartości, można przypuścić, że wartość podana w pracy⁸⁶ jest obciążona takim właśnie błędem.

Zbliżone wartości termodynamicznych funkcji podziału $Zn(Sacac)_2$ i $Co(Sacac)_3$ pozwalały przypuszczać, że $Zn(Sacac)_2$ jest - w przeciwieństwie do $Zn(acac)_2$ - chelatem koordynacyjnie nasyconym, podobnie jak $Co(Sacac)_3$. Dopiero wykrycie słabego efektu synergetycznego w ekstrakcji $Zn(Sacac)_2$ z TOPO (patrz rozdział 7) zweryfikowało to przypuszczenie. Niewątpliwie jednak liczba koordynacyjna centralnego jonu cynku w chelacie z monoacetyloacetonem jest mniejsza niż w odpowiadającym mu acetyloacetonianie.*⁸⁾ Trzeba jednak podkreślić fakt, że $Zn(Sacac)_2$ mimo pewnego niewielkiego nienasyconienia koordynacyjnego, a także mniejszej liczby ligandów o silniejszym niż acac charakterze hydrofobowym, ekstrahuje się lepiej niż koordynacyjnie nasycony $Co(Sacac)_3$. Jest to niewątpliwie efekt przejawiania się na zewnątrz indywidualnych właściwości jonu centralnego, prawdopodobnie prowadzących do zmiany gęstości

*⁸⁾ Podobne zmniejszenie się liczby koordynacyjnej cynku w chelatych z ligandami zawierającymi donorowe atomy siarki, przejawiające się w zaniku efektu synergetycznego w ekstrakcji tych chelatów do fazy organicznej zawierającej tetrylofosforan, obserwowali Zolotow, Pietruchin i Gawriłowa.⁸⁷

elektronowej na donorowych atomach ligandów, szczególnie silnie występujący właśnie dla jonu Co^{3+} (patrz § 6.2).

6.4. Dowody spektralne

W celu uzyskania jednoznacznego potwierdzenia hipotezy o hydratacji chelatów metali za pośrednictwem wiązań wodorowych, a także wyjaśnienia zasygnalizowanych wcześniej niekonsekwencji zawartych w pracy Davisa i Facklera⁴⁴ autor niniejszej pracy wspólnie z Moorem⁸⁸ przeprowadził spektralne (NMR i IR) badania hydratacji koordynacyjnie nasyconych $\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Be}(\text{macac})_2$ i $\text{Co}(\text{acac})_3$ w roztworach benzenowych zawierających śladowe ilości wody. Zmierzone zostały protonowe przesunięcia chemiczne wody w roztworach d_6 -benzenu jako funkcja stężenia chelatu i temperatury. Wyniki przedstawione są na rys. 6.

Protonowe przesunięcie chemiczne $\delta_0 = 0,4$ ppm względem TMS, obserwowane w rozcieńczonym roztworze wody w d_6 -benzenie w 25°C odpowiada monomerom wody.⁸⁹ Po rozpuszczeniu w tym roztworze pewnej ilości koordynacyjnie nasyconego β -diketonianu metalu obserwujemy duże przesunięcie sygnału w dół pola. Przyczyną takiego zmniejszenia przesłaniania elektronowego protonów wody musi być zbliżenie tych protonów do elektroujemnych atomów tlenu w cząsteczce chelatu, a więc powstanie wiązań wodorowych. Teoretycznie do jednego centrum hydrofilowego chelatu może przyłączać się więcej niż jedna cząsteczka wody, tworząc addukty (hydraty) o różnym składzie. Jednak w warunkach doświadczenia, gdzie stężenie wody w roztworze było dużo mniejsze od stężenia chelatów, można było oczekiwać tworzenia się jedynie adduktów o składzie 1:1 i stałej trwałości wyrażonej wzorem:

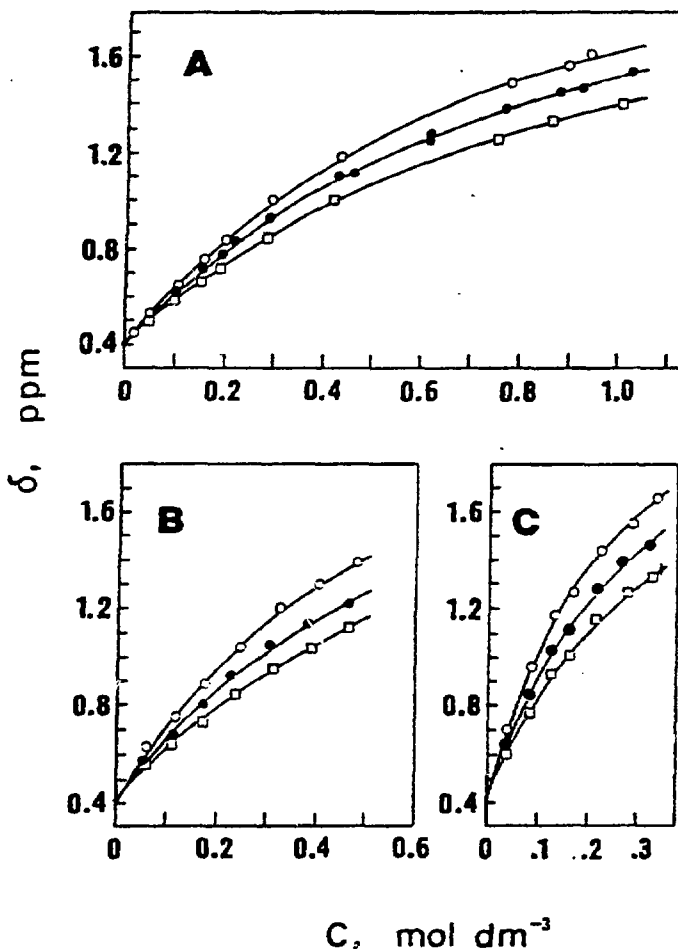
$$K = \frac{[\text{ML}_n \text{H}_2\text{O}]}{[\text{ML}_n][\text{H}_2\text{O}]} \quad (6.5)$$

Z powodu szybkiej wymiany wolnych cząsteczek wody z roztworu i cząsteczek wody związanych z chelatem, w widmie NMR nie obserwujemy dwóch sygnałów odpowiadających obu formom wody, lecz pojedynczy, uśredniony, ważony sygnał, którego położenie zależy od stężenia chelatu ($[\text{ML}_n] \cong C$) i od wartości stałej trwałości adduktu. Przy stałym i niewielkim stężeniu wody w

roztworze istnieje korelacja: ⁹⁰

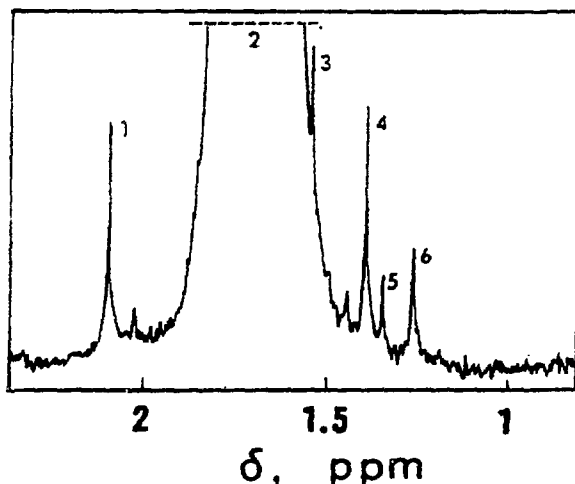
$$\delta = \delta_o + \frac{(\delta_\infty - \delta_o) K C}{1 + K C} \quad (6.6)$$

gdzie δ_o oznacza przesunięcie chemiczne wody wolnej (monomeru), a δ_∞ - wody związanej wiązaniem wodorowym, równe hipotetycznej wartości δ przy nieskończenie dużym stężeniu chelatu.



Rys.6. Protonowe przesunięcia chemiczne wody (0,01 M) względem wzorca wewnętrznego TMS w δ -benzenowych roztworach $\text{Be}(\text{acac})_2$ (A), $\text{Be}(\text{macac})_2$ (B) i $\text{Co}(\text{acac})_3$ (C) jako funkcje stężenia chelatów w różnych temperaturach. Eksperymentalne wartości δ są oznaczone: o - \ominus lub $11,3^\circ\text{C}$; \bullet - 25°C ; i \square - 43°C . Krzywe są funkcjami określonymi równaniem (6.6) o parametrach dopasowanych metodą najmniejszych kwadratów

Zakres badanych wartości stężeń poszczególnych chelatów zależał nie od rozpuszczalności tych związków, lecz od możliwości detekcji sygnału NMR wody, który w miarę wzrostu stężenia chelatów relatywnie malał i przesunął się w stronę coraz bardziej intensywnego sygnału protonów grup CH_3 acetyloacetonianów, aby w końcu zostać przez niego całkowicie przysłonięty. Rys.7 przedstawia fragment widma FT-NMR przy takim stężeniu $\text{Be}(\text{cacac})_2$, przy którym można było jeszcze bez większych trudności zidentyfikować sygnał protonu wody między satelitarnymi sygnałami protonów metylowych ^{13}C oraz pasmami bocznymi spowodowanymi obrotem próbki.



Rys.7. Fragment widma ^1H FT-NMR roztworu wody (0,012 M) i $\text{Be}(\text{cacac})_2$ (0,165 M w *de*-benzenie w 25°C). Oznaczenie sygnałów: 2 - główne pasmo protonów metylowych (1,743 ppm); 1 i 4 - satelity ^{13}C ; 3 i 5 - pasma boczne; 6 - protony wody (1,259 ppm)

Z temperaturowych zależności stałych trwałości adduktów wyznaczono - na podstawie wzorów analogicznych wzorom (3.10) i (3.12) - standardową entalpię, a następnie standardową entropię hydratacji chelatów w roztworze benzenowym. W odróżnieniu od wszystkich innych standardowych funkcji termodynamicznych używanych w tej pracy, standardowe funkcje termodynamiczne hydratacji zestawione w Tabelicy 6 odnoszą się do jednego mola wody i są oznaczone gwiazdką.

Tablica 6. Stałe trwałości adduktów (1:1) wody do chelatów berylu i kobaltu w roztworach d_6 -benzenu w kilku temperaturach oraz standardowe termodynamiczne funkcje hydratacji w roztworze benzenowym w 25°C. Stężenia wyrażono w mol dm^{-3} . Przedziały ufności równe są odchyleniom standardowym

Chelat	temp. °C	K $dm^3 mol^{-1}$	ΔG_h^* kJ mol^{-1}	ΔH_h^*	ΔS_h^* J $mol^{-1} K^{-1}$
Be(acac) ₂	11.3	1.27 ± .04			
	25.0	1.16 ± .03	-0,4 ± 0,1	-5.7 ± 1.1	-18 ± 4
	31.2	1.10 ± .03			
	43.5	0.97 ± .04			
Be(macac) ₂	9.0	1.70 ± .25			
	25.0	1.50 ± .15	-1,0 ± 0,2	-9 ± 4	-27 ± 14
	43.0	1.09 ± .13			
Co(acac) ₃	9.0	4.09 ± .24			
	25.0	3.43 ± .25	-3,1 ± 0,3	-8 ± 2	-17 ± 8
	43.0	2.83 ± .26			

Otrzymane wartości stałych trwałości oraz standardowych entalpii i entropii hydratacji są typowe dla wiązań wodorowych.⁴¹ Są one również zbliżone do odpowiednich wartości charakteryzujących solwatację koordynacyjnie nasyconych β -diketonianów metali przez protonodonorowe rozpuszczalniki organiczne, jak chloroform i alkohole, w układach, w których wykazano istnienie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami tych rozpuszczalników a atomami tlenu w ligandach.⁴⁵

Zakładając, że stopień hydratacji specyficznej chelatów w roztworze organicznym jest także miarą zdolności do hydratacji specyficznej tych chelatów w roztworach wodnych, możemy porównać otrzymane wartości ΔG_h^* dla Co(acac)₃ (Tablica 6) z oszacowanymi wartościami energii swobodnej hydratacji zewnątrzsferowej jednego ligandu w tym chelacie w fazie wodnej, $\Delta G_h^D \cong -10 \text{ kJ mol}^{-1}$ (§ 6.3). Wartości ΔH_h^* i ΔS_h^* są obarczone zbyt dużymi błędami eksperymentalnymi, by móc je wykorzystać do

podobnych porównań. Porównanie to jest utrudnione z powodu różnych stanów standardowych chelatu w obu roztworach, ale duża różnica energii swobodnych wskazuje na możliwość uczestnictwa kilku cząsteczek wody w procesie hydratacji zewnątrzsferowej jednego liganda acetyloacetonowego w fazie wodnej.

Ciekawe okazuje się także porównanie wartości ΔG_h^{\ddagger} i $\Delta G_{\bullet}^{\circ}(Y)$ dla różnych chelatów. Wartości te są dobrze skorelowane dla pary $\text{Co}(\text{acac})_3$ i $\text{Be}(\text{acac})_2$. Potwierdza to wcześniejszy wniosek o silniejszej hydratacji ligandu acetyloacetonowego w chelacie kobaltu(III) niż w chelacie berylu, zarówno w roztworze wodnym, jak i w roztworze benzenowym nasyconym wodą. Spostrzeżenie to wskazuje na celowość dalszych badań dotyczących wpływu jonu centralnego na stopień kowalencyjności wiązania metal-tlen oraz gęstość elektronową na donorowych atomach tlenu ligandów.

Większa trwałość hydratu $\text{Be}(\text{macac})_2$ niż $\text{Be}(\text{acac})_2$, wyznaczona metodą NMR, potwierdza wcześniejsze przypuszczenia,¹¹ że efekt indukcyjny grupy metylowej podstawionej do pierścienia chelatowego w położeniu 3 powoduje wzrost gęstości elektronowej w centrum hydrofilowym $\text{Be}(\text{macac})_2$, a co za tym idzie - nieco silniejszą hydratację tego chelatu.

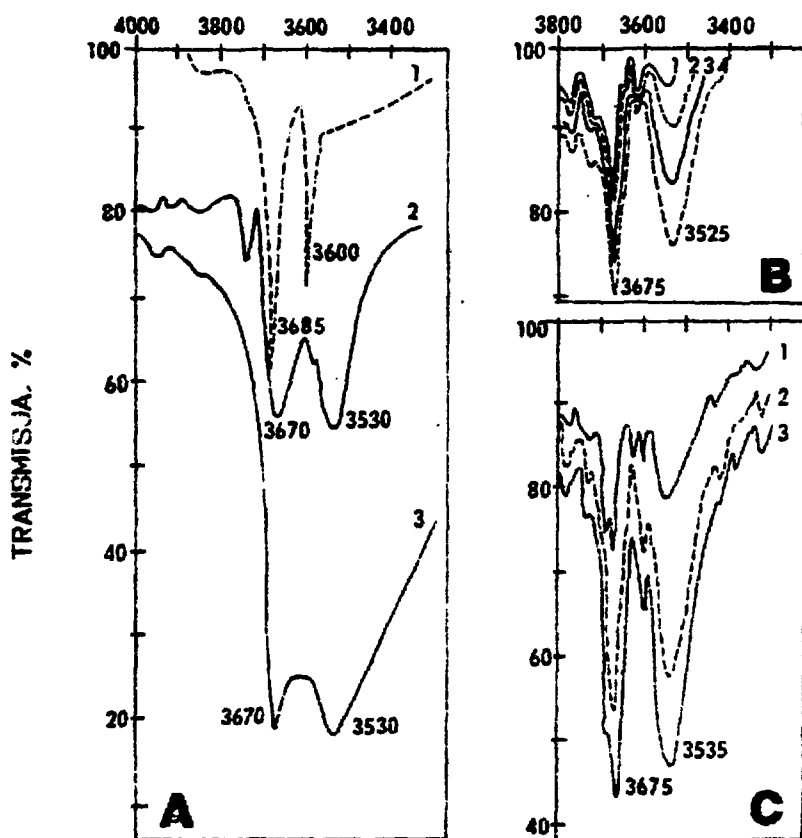
Interesujące jest, że znaczne różnice trwałości adduktów, jakie poszczególne chelaty tworzą z wodą, nie mają wpływu na wartości przesunięć chemicznych protonu wody związanej wiązaniem wodorowym, δ_w , obliczonych z równania (6.6) dla odpowiednich zestawów parametrów najlepszego dopasowania. Wartości te są, w granicach błędu doświadczalnego, jednakowe dla wszystkich badanych chelatów, a wartość średnia w 25°C wynosi 2,45 ppm. Wartość ta, zgodnie z oczekiwaniem, zmniejsza się nieco ze wzrostem temperatury, natomiast odwrotną zależność temperaturową obserwujemy dla przesunięcia chemicznego wody wolnej, δ_o .

W dodatkowych doświadczeniach z roztworami chelatów nasyconymi wodą zaobserwowano jeszcze większe przesunięcia chemiczne protonów wody, co zinterpretowano jako rezultat pojawienia się w tych roztworach adduktów z większą liczbą cząsteczek wody.¹²

Absorpcyjne widma w podczerwieni wody w benzenowych roztworach badanych chelatów badane były w zakresie głównego pasma drgań rozciągających grupy OH, tj. 4000-3300 cm^{-1} . W widmie absorpcyjnym czystej wody w benzenie obserwujemy dwa ostre pasma przy około 3685 i 3600 cm^{-1} (Rys. 8.A-1). Zgodnie z interpretacją Barrowa i współpracowników,⁹² którzy badali widma w podczerwieni adduktów wody z eterami, ketonami i innymi zasadami Lewisa, dwa pasma absorpcyjne widoczne w roztworach chelatów (Rys. 8) można przyporządkować adduktom woda-chelat o składzie 1:1, utworzonym przez wiązanie wodorowe. Wąskie pasmo przy około 3670 cm^{-1} , nieco przesunięte względem pasma antysymetrycznych drgań rozciągających ν_2 wolnej wody jest pasmem drgań rozciągających wolnego wiązania OH cząsteczki wody w addukcie. Szerokie pasmo przy około 3530 cm^{-1} , znacznie przesunięte w stronę niższych częstotliwości w stosunku do obu pasm drgań rozciągających wolnej wody, jest pasmem drgań grupy OH, tworzącej wiązanie wodorowe z cząsteczką chelatu.

Rys. 8B świadczy, że wzrost stężenia chelatu przy stałym stężeniu wody powoduje wzrost intensywności pasm adduktów, co wskazuje na przesuwanie się równowagi hydratacji w stronę tworzenia adduktów. Z rys. 8C i 8.A-5 wynika, że nasycenie woda roztworów chelatu powoduje znaczny wzrost intensywności pasm adduktów. Z kolei dokładne osuszenie roztworów powoduje zanik pasm absorpcyjnych w badanym zakresie.

Wnioski o hydratacji $\text{Be}(\text{acac})_2$ są niezgodne z wnioskami Davisa i Facklera,⁴⁴ którzy na podstawie badań IR stwierdzili, że β -diketoniany metali dwuwartościowych o tetraedrycznej konfiguracji atomów tlenu stanowiących centrum hydrofilowej cząsteczki nie tworzą wiązań wodorowych z wodą w roztworach tetrachloro węgla, choć wiązania takie tworzą oktaedryczne β -diketoniany metali trójwartościowych. Niezgodność tę tłumaczy stosunkowo niska wartość stałej trwałości adduktu wody z $\text{Be}(\text{acac})_2$, wyznaczona przez autora, i małe stężenia chelatu w doświadczeniach Davisa i Facklera - zbyt małe, by wywołać zauważalne efekty spektralne dla $\text{Be}(\text{acac})_2$, lecz wystarczające dla $\text{Co}(\text{acac})_2$, który tworzy znacznie trwalsze hydraty.



LICZBA FALOWA, cm^{-1}

Rys. 8. Absorpcyjne widma IR w zakresie rozciągających drgań OH benzenowych roztworów acetyloacetonianów berylju i kobaltu(III) o wzrastającym stężeniu wody (A) lub chelatu (B : C); (w nawiasach podane roztwory odniesienia):

A-1: benzen nasycony wodą (suchy benzen), A-2: 2,24 M $\text{Be}(\text{acac})_2$ w benzenie nasyconym wodą (suchy roztwór $\text{Be}(\text{acac})_2$), A-3: 2,2 M $\text{Be}(\text{acac})_2$ w benzenie nasyconym wodą (suchy roztwór $\text{Be}(\text{acac})_2$);
 B - benzenowe roztwory $\text{Be}(\text{macac})_2$ o stężeniach: 1 - 0,056 M; 2 - 0,165 M; 3 - 0,32 M; 4 - 0,48 M; zawierające wodę (0,01 M) (suche roztwory o tych samych stężeniach chelatu). C - nasycone wodą benzenowe roztwory $\text{Co}(\text{acac})_3$ o stężeniach: 1 - 0,066 M; 2 - 0,19 M; 3 - 0,32 M; (osuszone roztwory o tych samych stężeniach chelatu)

Wyniki badań spektralnych stanowią jednoznaczny dowód, że koordynacyjnie nasycone β -diketoniany metali ulegają hydratacji w wyniku wytworzenia wiązań wodorowych z wolnymi cząsteczkami wody w roztworze. Hydratacja ta zachodzi nawet w rozpuszczalnikach organicznych zawierających niewielkie ilości wody, tak więc zbyt uproszczone jest twierdzenie, że przeniesieniu cząsteczki chelatu z fazy wodnej do fazy organicznej towarzyszy zerwanie wszystkich wiązań wodorowych utworzonych w fazie wodnej. Jednak znajomość stałych trwałości hydratów zewnątrzsferowych utworzonych przez badane chelaty w roztworach benzenowych pozwala obliczyć, że tylko niewielka frakcja cząsteczek chelatu obecnych w fazie organicznej nasyconej wodą jest hydratowana. Duże wkłady w termodynamiczne funkcje podziału chelatów, spowodowane hydratacją zewnątrzsferową, świadczą o znacznie silniejszej hydratacji chelatów w fazie wodnej, zachodzącej z udziałem co najmniej kilku cząsteczek wody na jedną cząsteczkę koordynacyjnie nasyconego chelatu.

6.5. Współczesne poglądy literaturowe

Literatura ostatniego dziesięciolecia dostarcza licznych argumentów na rzecz specyficznej hydratacji koordynacyjnie nasyconych chelatów metali w roztworach wodnych, choć dane te nie zawsze wskazują na rodzaj oddziaływań chelatu z wodą. Publikowane są również dane wskazujące na istnienie wiązań wodorowych między różnorodnymi grupami i centrami protonodonorowymi a atomami tlenu koordynacyjnie nasyconych chelatów metali.

Wyniki i wnioski wielu prac spektroskopowych, świadczące o wiązaniu wodorowym cząsteczek rozpuszczalników organicznych, takich jak alkohole i chloroform, z centrami hydrofilowymi koordynacyjnie nasyconych chelatów metali, przedstawia cytowany już artykuł przeglądowy Nekipelowa i Zamaraiewa⁴⁵ z 1965 roku. Seria prac Timerbajewa, Pietruchina i Zołotowa^{50,52} dotyczących chromatograficznego rozdzielania na silikażelu β -diketonianów metali, zwłaszcza koordynacyjnie nasyconych, dostarcza dowodów, że sorpcja chelatów następuje w wyniku powstawania wiązań wodorowych między centrami aktywnymi (grupy OH) sorbentu

a donorowymi atomami tlenu ligandów, zaś różnice właściwości sorpcyjnych poszczególnych chelatów wynikają ze specyfiki ich budowy elektronowej.

Badając podział trifluoroacetyloacetonianu chromu(III) w układach dodekan/rozpuszczalniki polarne i porównując otrzymane wartości energii swobodnej podziału z wartościami obliczonymi na podstawie teorii cząstek kalibrowanych, Suzuki, Itoh i Watarai⁵³ przypisali stwierdzone różnice rzędu 15 - 20 kJ mol⁻¹ efektem solwatacji chelatu w fazie rozpuszczalnika polarnego, w tym także w wodzie. Wartości te po odniesieniu do jednego liganda są jednak znacznie mniej ujemne niż przedstawione w Tabelicy 5 wartości energii swobodnej rozpuszczania w wodzie, odniesionej do centrum hydrofilowego w ligandach acetyloacetonianów metali. Przyczyną tego może być silny efekt indukcyjny elektroujemnego podstawnika -CF₃ w ligandzie, powodujący zmniejszenie się gęstości elektronowej na donorowych atomach tlenu i - co z tego wynika - osłabienie zewnątrzsferowej hydratacji chelatu. Dokładnie w ten sam sposób można zinterpretować wyniki późniejszej pracy tego zespołu,⁵⁵ wskazujące, że eksperymentalne wartości ΔG_P^0 acetyloacetonianów metali wykazują silniejsze odchylenia (w stronę zmniejszenia P_M) od wartości obliczonych, niż wartości ΔG_P^0 odpowiednich trifluoroacetyloacetonianów.

Podobnie, porównując eksperymentalne wartości entropii rozpuszczania i ciepła właściwego acetyloacetonianu chromu w wodzie z odpowiednimi wartościami obliczonymi na podstawie teorii cząstek kalibrowanych, Yamamoto doszedł do wniosku o zmniejszonej hydrofobowości tego chelatu, spowodowanej zapewne jego specyficznymi oddziaływaniami z wodą.⁵⁴ Jednakże, jak już wspomniano w rozdziale 4, niewłaściwy sposób obliczania parametrów cząsteczki chelatu spowodował, że Yamamoto nie stwierdził jednoznacznie hydratacji zewnątrzsferowej Cr(acac)₃.

W 1985 roku Imura i Suzuki stwierdzili *explicito*, że jednym z czynników zmniejszających wartość stałej podziału acetyloacetonianu miedzi w układzie woda/rozpuszczalnik organiczny jest "wiązaną wodorową wodę do ligandów acetyloacetonowych w chelacie".⁵⁶ Natomiast błędne, zwłaszcza w świetle późniejszej

pracy,⁵⁷ okazuje się ich twierdzenie,⁵⁶ że acetyloacetonian palladu o trwałej płaskiej strukturze cząsteczki "praktycznie nie oddziałuje specyficznie z wodą ani z rozpuszczalnikami polarnymi".

Znacznie mniejszą rozpuszczalność w wodzie chelatu berylu z 5,5-dimetyloheksandionem-2,4 niż z izomerycznym 6-metyloheptandionem-2,4⁵⁴ można łatwo zinterpretować jako efekt zawady przestrzennej dwóch dużych podstawników $-C(CH_3)_3$ w najbliższym sąsiedztwie centrum hydrofilowego chelatu, znacznie utrudniających dostęp cząsteczek wody do tego centrum. Podobnie należy interpretować wyniki pracy Suzuki i współpracowników, którzy porównując eksperymentalne (dla roztworów wodno-alkoholowych) wartości stałych podziału β -diketonianów chromu i palladu z wartościami obliczonymi na podstawie teorii cząstek kalibrowanych stwierdzili, że tylko chelaty z dipivaloilometanem wykazują zadowalającą zgodność obu wartości.⁵⁷ Zawada przestrzenna rozbudowanych podstawników t-butylovych w najbliższym sąsiedztwie każdego z donorowych atomów tlenu w ligandzie uniemożliwia dostęp cząsteczek wody do tych atomów, a więc i utworzenie z nią wiązań wodorowych, odwrotnie niż w przypadku pozostałych chelatów, które są wyraźnie hydratowane.

Przy prezentacji współczesnych poglądów na zagadnienie specyficznej hydratacji substancji rozpuszczonych warto przytoczyć opinię Marcusa, który w swej monografii o solwatacji jonów przedstawił hydratację jonu butanolowego w roztworze wodnym jako sumę hydratacji hydrofobowej reszty alkilowej i wiązań wodorowych między cząsteczkami wody a atomem tlenu w jonie $C_4H_9O^-$.⁹⁵

Długo jednak wielu autorów nie dostrzegało związku między zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych przez donorowe atomy tlenu skoordynowanych ligandów a wartościami stałych podziału chelatów metali. Prace Meloana i współpracowników przyniosły wprawdzie bezpośrednie dowody hydratacji różnych kompleksów metali, w tym również koordynacyjnie nasyconego acetyloacetonianu żelaza(III),^{96,97} ale autorzy ci pominieli zagadnienie sposobu oddziaływania wody z tymi kompleksami. Zupełnie zastępujące były natomiast słowa Almarina, Pietruchina i Bagrajewa

zamieszczone w zbiorze poświęconym teorii ekstrakcji chelatów, wydany w 1965 roku: "... hydrofilowe grupy reagenta biorące udział w tworzeniu chelatu zostają całkowicie zablokowane w wyniku utworzenia wiązań z metalami".⁹⁸ Opinia ta jest tym dziwniejsza, że wcześniejsze prace Timerbaejewa, których współautorami byli i Alimarin, i Pietruchin,^{80,99} wskazywały na istnienie wiązań wodorowych między centrami hydrofilowymi koordynacyjnie nasyconych β -diketonianów metali a protono-donorowymi grupami hydroksylowymi silikazelu.

W referacie wygłoszonym na Międzynarodowej Konferencji Ekstrakcji w Moskwie w 1966 roku autor niniejszej pracy przedstawił argumenty przemawiające za koncepcją zewnątrz-sferowej hydratacji chelatów metali i omówił rolę tego zjawiska w procesach ekstrakcji.⁹⁹ Poglądy te zostały pozytywnie ocenione w zamykającym Konferencję referacie plenarnym Sekine. Wprowadzone przez autora pojęcie "hydratacji zewnątrzsferowej" chelatów metali zostało zaakceptowane przez Suzuki z współpracownikami⁴⁹ a także przez Choppina, który szeroko omówił je w wiodącym referacie sekcyjnym¹⁰⁰ na Międzynarodowej Konferencji Ekstrakcji w Kyoto w roku 1960.

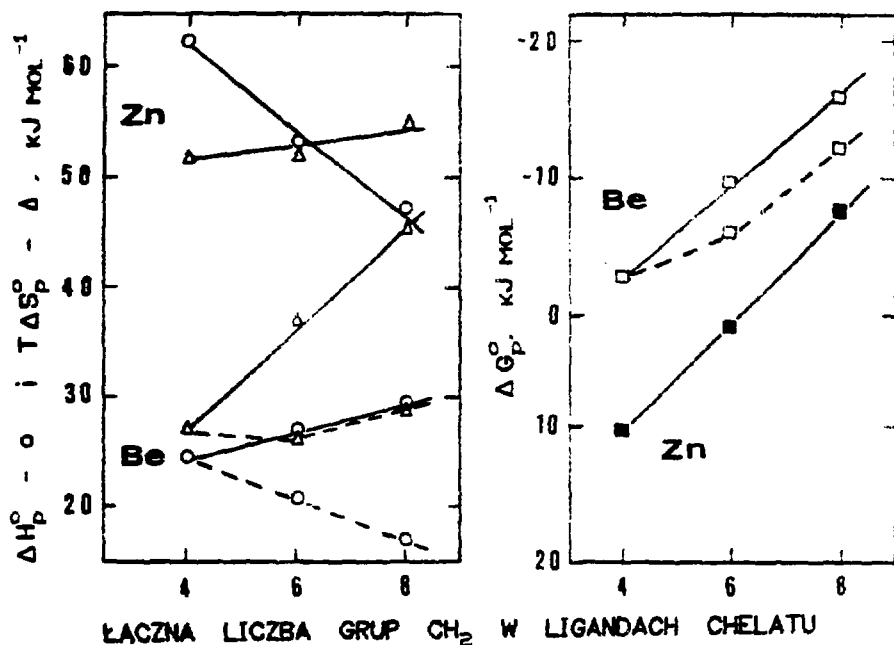
7. HYDRATAcja WEWNĄTRZSFEROWA
CHELATÓW KOORDYNACYJNIE NIENASYCONYCH

7.1. Termodynamika podziału β -diketonianów cynku. Zmienność stopnia nienasyconienia koordynacyjnego jonu centralnego w szeregu homologicznym chelatów

Możliwość rozszerzania pierwszej (wewnętrznej) strefy koordynacyjnej centralnego jonu metalu w obojętnej cząsteczce chelatu w wyniku bezpośredniego koordynowania do tego jonu cząsteczek wody lub donorowych rozpuszczalników organicznych, wykazana po raz pierwszy w cytowanych już pracach,^{72,73} znakomicie tłumaczy nie tylko efekty synergetyczne w ekstrakcji chelatów, lecz także znacznie bardziej dodatnie wartości standardowej energii swobodnej, entalpii i entropii podziału chelatów koordynacyjnie nienasyconych w porównaniu do wartości odpowiednich funkcji podziału chelatów o podobnej budowie, ale koordynacyjnie nasyconych. Przykłady par takich chelatów badanych w niniejszej pracy stanowią acetyloacetoniany cynku i berylu oraz ich homologi, charakteryzujące się jednakową stechiometrią i podobną konfiguracją⁷⁷ cząsteczek.

Tablica 7. Zmiany standardowych termodynamicznych funkcji podziału β -diketonianów cynku w układzie woda/heptan w 25°C, spowodowane przyłączeniem dodatkowej grupy CH₂ do cząsteczki liganda w szeregu homologicznym acetyloacetonu, obliczone jako połowa różnicy odpowiednich funkcji podziału dla dwóch kolejnych chelatów

L.p.	Ligandy	$\Delta G_P^{\circ}(\text{CH}_2)$	$\Delta H_P^{\circ}(\text{CH}_2)$	$\Delta S_P^{\circ}(\text{CH}_2)$	$\Delta C_{p2}^{\circ}(\text{CH}_2)$
		kJ mol ⁻¹		J mol ⁻¹ K ⁻¹	
1	<u>z4hxd</u> acac	-4,69 ± 0,03	-4,5 ± 0,5	0 ± 2	-40 ± 80
2	<u>z4hpd</u> <u>z4hxd</u>	-4,45 ± 0,04	-3,1 ± 0,6	3 ± 2	-50 ± 110
3	<u>z5hpd</u> <u>z4hxd</u>	-4,52 ± 0,04	-2,9 ± 0,7	4 ± 2	-45 ± 120



Rys. 9. Standardowe funkcje termodynamiczne podziału homologicznych acetyloacetonianów beryliu i cynku w układach woda heksandion (heptan) w 25°C. Linia przerywana oznaczono szereg homologiczny 3-alkilacetyloacetonianów beryliu

Różnice wartości standardowych termodynamicznych funkcji podziału $Zn(acac)_2$ i $Be(acac)_2$: $\Delta(\Delta G_p^0) = 13,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta(\Delta H_p^0) = 38 \text{ kJ mol}^{-1}$ i $\Delta(\Delta S_p^0) = 83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ w 25°C (Tablica 1 i 2); prawie w całości odzwierciedlają efekt oderwania zapewne kilku cząsteczek wody z wewnętrznej sfery koordynacyjnej $Zn(acac)_2$ (lub jednej cząsteczki wody z wewnętrznej sfery koordynacyjnej chelatu i kilku cząsteczek wody związanych z pierwszą wiązań wodorowym) w fazie wodnej. Zaskakujące jest jednak, że różnice wyraźnie maleją w miarę zwiększania długości podstawnika alkilowych w ligandzie i wynoszą odpowiednio: 10,8 kJ mol⁻¹, 20 kJ mol⁻¹; 51 J mol⁻¹ K⁻¹ dla pary chelatów z heksandionem-2,4, oraz 8,4 kJ mol⁻¹, 17 kJ mol⁻¹ i 29 J mol⁻¹ K⁻¹ dla pary chelatów z heptandionem-2,4. W wyniku tego zmiany standardowych termodynamicznych funkcji podziału na jedną grupę metylenową w szeregu homologicznym acetyloacetonianu cynku przyjmują zupełnie nietypowe wartości (Tablica 7). Tak duże ujemne

przyrosty $\Delta G_p^{\circ}(\text{CH}_2)$ rzędu $-4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ nie są spotykane w szeregach homologicznych żadnych związków organicznych. Równie zaskakujące są spore ujemne (zamiast niewielkich dodatnich) wartości $\Delta H_p^{\circ}(\text{CH}_2)$, a najbardziej nieoczekiwane są wartości $\Delta S_p^{\circ}(\text{CH}_2)$ - bliskie zera zamiast dużych dodatnich.

Wartości te różnią się w sposób zasadniczy od odpowiednich wartości $\Delta X_p^{\circ}(\text{CH}_2)$ zaobserwowanych w szeregu homologicznym acetyloacetonienu berylu (Tablica 4), które są typowe dla szeregów homologicznych chelatów koordynacyjnie nasyconych oraz różnego typu związków organicznych. Różnice te dobrze uwidacznia rys. 9.

W komunikacie wysłanym na Międzynarodową Konferencję Ekstrakcji ISEC'80 w Liège autor niniejszej pracy przypisał zaobserwowany efekt zmianom wewnątrzsferowej hydratacji chelatu, która powinna się zmniejszać ze wzrostem długości podstawników alifatycznych w ligandzie¹⁰¹. Wydaje się, że jako przyczynę tego efektu można z góry wykluczyć ewentualną zawadę przestrzenną coraz dłuższych podstawników alkilowych. Taka przyczyna musiałaby bowiem powodować także zmniejszanie się hydratacji zewnątrzsferowej, która jednak w analogicznym szeregu homologicznym chelatów berylu nie tylko nie słabnie, lecz nawet nieco rośnie (Tablica 5). Natomiast spadek wartości stałych dysocjacji ekstrahentów w tym szeregu homologicznym ligandów (wzrastające wartości $\text{p}K_a$)^{78,79} wskazują na możliwość wzrostu trwałości chelatów¹⁰ w miarę zwiększania długości podstawnika alkilowego w ligandzie. Wiązanie metal-tien staje się coraz bardziej kowalencyjne, ulega niewielkiemu skróceniu, w związku z czym zmniejsza się dostępność jonu centralnego, a więc i stopień koordynacyjnego nienasyconienia chelatu. W rezultacie osłabia się hydratacja wewnątrzsferowa chelatów w fazie wodnej, co tłumaczy efekty przedstawione w Tablicy 7. Warto tu dodać, że bardziej ujemne wartości ΔC_{p2}° towarzyszące przeniesieniu koordynacyjnie nienasyconych chelatów cynku w porównaniu z analogicznymi koordynacyjnie nasyconymi chelatami berylu wskazują na silniejszą hydratację chelatów cynku w fazie wodnej, natomiast mniej ujemne przyrosty tej funkcji na grupę CH_2 w szeregu homologicznym chelatów cynku także potwierdzają, że stopień hydratacji wewnątrzsferowej tych chelatów zmniejsza w miarę wzrostu liczby grup CH_2 w ligandzie.

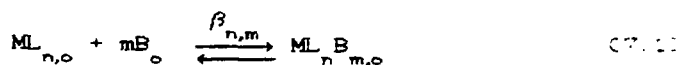
Takie tłumaczenie zaobserwowanych efektów termodynamicznych sprowadza się do hipotezy o stopniowym zmniejszaniu się liczby koordynacyjnej (CN) jonu centralnego w szeregu homologicznym β -diketonianów cynku w wyniku stopniowego, niewielkiego wzrostu charakteru kowalencyjnego i wynikającego stąd skracania się wiązania metal-ligand w tym szeregu. Możliwe jest jednak i inne, alternatywne tłumaczenie, wynikające z założenia, że koordynacyjnie nienasycone kompleksy metali przejściowych mogą występować w różnych strukturach przestrzennych o odmiennych konfiguracjach pierwszej (wewnętrznej) strefy koordynacyjnej jonu centralnego. Zjawisko to jest dobrze znane dla jonów kobaltu(III), których pierwsza strefa koordynacyjna może mieć strukturę tetraedryczną (CN = 4) lub oktaedryczną (CN = 6), a wzrost kowalencyjności i trwałości wiązania metal-ligand stabilizuje niższą liczbę koordynacyjną jonu metalu.¹⁰² Do fazy organicznej ekstrahują się wówczas preferencyjnie koordynacyjnie nasycone tetraedryczne kompleksy kobaltu(III), co zostało potwierdzone metodami spektralnymi.¹⁰³ Jeżeli podobna sytuacja występuje również w przypadku jonów cynku(II), to można przypuścić, że ligandy tworzące z cynkiem coraz trwalsze, bardziej kowalencyjne wiązania przesuwają równowagę pomiędzy obydwiema formami konfiguracyjnymi chelatu w roztworze w stronę formy o niższej liczbie koordynacyjnej, gdzie jon centralny jest koordynacyjnie nasycony donorowymi atomami ligandów i z tego powodu nie ulega hydratacji wewnątrzsferowej. Ponieważ różnice stopnia kowalencyjności i siły wiązania cynk-tlen dla ligandów szeregu homologicznego acetyloacetonu są niewielkie, to niewielkie są też przesunięcia stanu równowagi obu form konfiguracyjnych. Małe (lecz wyraźne!) są również wykryte efekty zmian termodynamicznych funkcji podziału chelatów cynku, spowodowane - jak należy przypuszczać - zmianą stopnia hydratacji wewnątrzsferowej jonu centralnego.

7.2 Synergizm ekstrakcji β -diketonianów cynku

Postulowane w § 7.1 zmniejszanie się stopnia nienasycenia koordynacyjnego chelatów cynku ze wzrostem pK_a ligandów powinno spowodować stopniowy spadek efektu synergetycznego w ekstrakcji

tych chelatów. Zjawisko takie zaobserwowali Sekine i Ihara,¹⁰⁴ którzy badali wpływ stężenia m.in. tlenku trioktylofosfiny na równowagi ekstrakcyjne chelatów cynku z ligandami szeregu: acetyloaceton - trifluoroacetyloaceton - hexafluoroacetyloaceton. Tak więc, w celu rozstrzygnięcia dyskutowanego problemu zależności stopnia wewnątrzsferowej hydratacji chelatu od długości podstawnika alifatycznego w ligandzie, autor zbadał ekstrakcję synergetyczną chelatów szeregu homologicznego acetyloacetonianu cynku z tlenkiem trioktylofosfiny.²⁰

Efekt synergetyczny możemy potraktować jako zakłócenie równowagi (3.7) w wyniku utworzenia w fazie organicznej nowych indywiduali - adduktów obojętnego chelatu koordynacyjnie nienasyconego z jedną lub więcej (m) cząsteczkami synergenta (B). Synergentem jest substancja, w cząsteczce której, wyróżnić możemy atom lub grupę atomów o właściwościach elektroodpornych oraz dużą resztę lub reszty hydrofobowe.



Stała trwałości i -tego adduktu wynosi:

$$\beta_{n,i} = \frac{[ML_n B_{i,o}]}{[ML_n]_o [B]_o^i} \quad (7.2)$$

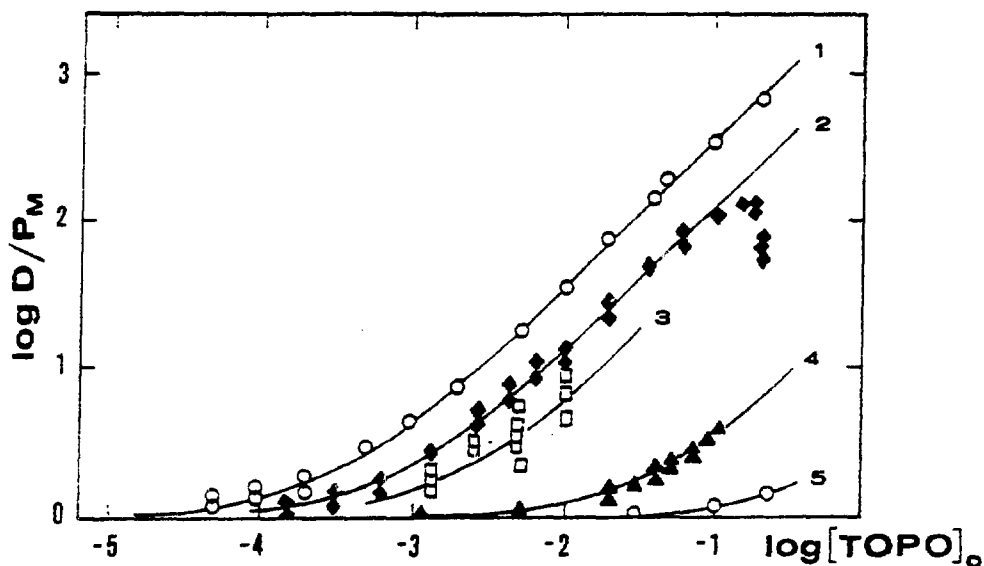
Wzrost wartości stosunku podziału (D) chelatu spowodowany efektem synergetycznym możemy potraktować formalnie jako dodanie nowych członów do licznika w równaniu (3.3). W warunkach zapewniających występowanie w fazie wodnej jednej formy metalu - obojętnego chelatu ML_n - równanie to przybiera postać

$$D = \frac{[ML_n]_o + \sum_{i=1}^m [ML_n B_{i,o}]}{[ML_n]} \quad (7.3)$$

skąd po podstawieniu wzorów (7.2) i (3.7) otrzymujemy

$$D = P_M \left(1 + \sum_{i=1}^m \beta_{n,i} [B]_o^i \right) \quad (7.4)$$

Wpływ stężenia TOPO w heptanie na współczynniki ekstrakcji chelatów cynku przedstawia rys. 10.



Rys.10. Wpływ stężenia molowego TOPO w heptanie na ekstrakcję chelatów: 1) $Zn(acac)_2$; 2) $Zn(zahxd)_2$; 3) $Zn(sshpd)_2$; 4) $Zn(Sacac)_2$; 5) $Co(acac)_3$; z wody w temperaturze $25^{\circ}C$

Dla wszystkich badanych chelatów zaobserwowano efekt synergetyczny, który zgodnie z oczekiwaniem malał ze wzrostem liczby grup CH_2 w ligandach. W celu rozstrzygnięcia, czy słaby efekt występujący dla $Zn(Sacac)_2$ jest efektem rzeczywistym, który wynika z niewielkiego koordynacyjnego nienasycenia jonu centralnego, czy pozornym, spowodowanym wzrostem parametru rozpuszczalności fazy organicznej przy dużych stężeniach TOPO, zbadano dodatkowo wpływ stężenia TOPO na ekstrakcję koordynacyjnie nasyconego $Co(acac)_3$. Z danych literaturowych¹⁰⁵ wiadomo bowiem, że w tym układzie ekstrakcyjnym nie pojawia się efekt synergetyczny. Badania nasze wykazały jednak, że przy dużych stężeniach TOPO, przekraczających $0,03 \text{ mol dm}^{-3}$, wartości D tego chelatu zaczynają wzrastać (rys.10, krzywa 5), co jest niewątpliwie wynikiem oddziaływań niespecyficznych.²⁰ Pozwala to wnioskować, że zaobserwowany przy niższych stężeniach TOPO efekt synergetyczny w ekstrakcji $Zn(Sacac)_2$ jest efektem rzeczywistym, świadczącym o pewnym niewielkim nienasyceniu koordynacyjnym monoioacetyloacetonianu cynku.

Z rys.10 wynika, że dla $Zn(acac)_2$ nachylenie \rightarrow prostoliniowego odcinka zależności (7.4) w układzie podwójnie logarytmicznym jest równe jedności w całym badanym zakresie stężeń TOPO. Świadczy to, że w tym zakresie występują jedynie addukty o składzie 1:1. Wniosek ten różni się od spostrzeżenia Sekine i Inary,¹⁰⁴ którzy dla podobnego zakresu stężeń TOPO w CCl_4 stwierdzili istnienie dwóch różnych adduktów tego chelatu.

Spadek wartości D dla $Zn(czchxd)_2$, zaobserwowany przy stężeniach TOPO większych niż $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, może być spowodowany dwiema przyczynami. Pierwsza z nich to asocjacja cząsteczek TOPO i β -diketonu w roztworze heptanowym, stwierdzona przez Sekine, Saitou i Iga,¹⁰⁶ prowadząca do zmniejszenia aktywności termodynamicznej ekstrahenta (β -diketonu) w obu fazach i do przesunięcia w lewo równowagi reakcji (3.1) w fazie wodnej. Powstałe w wyniku tego procesu formy kationowe, Zn^+ i ZnL^+ , nie ekstrahują się do heksanu,^{*)} co powoduje spadek wartości D w miarę wzrostu stężenia TOPO. Gdyby synergent był dobrze rozpuszczalny w wodzie, to obserwowany efekt można by było tłumaczyć także konkurencją pomiędzy ekstrahentem a synergentem o miejsce w pierwszej sferze koordynacyjnej jonu centralnego. Prowadziło by to do utworzenia w fazie wodnej nieekstrahujących się kationowych solwatów cynku, np. $ZnLB_{m+2}^+$. Efekt taki obserwowali Kikuta, Watarai i Suzuki w synergetycznej ekstrakcji tenoilotrifluoroacetylacetonianu cynku z aminami heterocyklicznymi.¹⁰⁷ Ponieważ jednak TOPO jest bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie, przyczyną antysynergizmu zaobserwowanego w niniejszej pracy jest zapewne asocjacja w fazie organicznej.

W Tabelicy 8 zestawiono wartości stałych trwałości adduktów (1:1) chelatów cynku z TOPO, obliczone ze wzoru (7.4) dla $m = 1$, literaturowe wartości stałych podziału i stałych dysocjacji ekstrahentów oraz obliczone wartości stałych trwałości i energii swobodnej hydratacji wewnątrzsferowej, $\Delta G_{h,m}^0$, chelatów.

*) Efektywna ekstrakcja takich form była by możliwa w postaci par jonowych, np. $ZnLB_{m+2}^+ An^-$, gdyby w fazie wodnej występowały w większych stężeniach duże jednowartościowe aniony An^- , np. nadchlorany, i gdyby fazę organiczną stanowił rozpuszczalnik o wysokiej stałej dielektrycznej.⁴

Tablica 8. Stałe trwałości adduktów ZnL_2 . TOPO, $\beta_{2,1}$, w roztworze heptanowym przy ekstrakcji z wody w 25°C. Wartości stałych trwałości wyrażone w $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3$

L	$P_L^{(1)}$	pK_a	$\log \beta_2$	$\Delta G_{h,M}^{\circ(6)}$	$\log \beta_{2,1}$
acac	0,887	8,94 ⁽²⁾	8,22 ⁽⁴⁾	13,4	3,57
zshxd	3,28	9,36 ⁽²⁾	~8,5 ⁽⁵⁾	10,8	3,16
zshpd	10,4	9,83 ⁽²⁾	~8,8 ⁽⁵⁾	8,4 ⁽⁷⁾	2,76
Sacac	-	6,47 ⁽²⁾	10,8 ⁽⁵⁾	-	< 1,44

(1) lit. ¹⁰⁸; (2) w 20°C, ⁷⁸; (3) lit. ⁸⁵; (4) lit. ¹⁰⁴; (5) wartość oszacowana (patrz tekst); (6) $\Delta G_{h,M}^{\circ} = \Delta G_p^{\circ}(ZnL_2) - \Delta G_p^{\circ}(ZnL_2)$, kJ mol⁻¹; (7) dla zshpd

Pomiary zależności stosunku podziału (D) cynku od pH mające na celu wyznaczenie obszaru stadium podziałowego chelatów ("plateau"), określonego równaniem (3.16), są prowadzone w ograniczonym przedziale pH (rys. 1) i nie obejmowały obszaru określonego równaniem (3.16), w którym można wyznaczyć stałą ekstrakcji (3.2), niezbędna do obliczenia stałej trwałości chelatu. Jednak ekstrapolacja eksperymentalnych zależności do niskich wartości pH pozwoliła oszacować wartości $\log K_p$ chelatów cynku z β -diketonami w układzie woda-heptan z dokładnością do 0,1 - 0,2 jednostki. Dzięki temu można było obliczyć przybliżone wartości $\log \beta_2$ wykorzystując równanie (3.6) z eksperymentalnymi wartościami P_M (Tablica 2) i literaturowymi wartościami P_L oraz pK_a (Tablica 8).

Dobra odwrotna korelacja wartości stałych trwałości adduktów i stałych trwałości chelatów potwierdza słuszność wniosku wypowiedzianego w § 7.1, że wzrost siły wiązania metal-tlen powoduje zmniejszenie liczby koordynacyjnej jonu cynku w β -diketonianach, z czego wynika zarówno zmniejszenie stopnia

hydratacji wewnętrzzferowej, jak i osłabienie efektu synergie tylnego w ekstrakcji chelatów. Podobny efekt odwrotnej korelacji między stałymi trwałości adduktów acetyloacetonianów lantanowców z acetyloacetonem, $\text{Ln}(\text{cacac})_3 \cdot n\text{Hacac}$, a stałymi trwałości chelatów $\text{Ln}(\text{cacac})_3$ i stałymi podziału tych chelatów zaobserwowali Albinsson, Mahmood, Majdan i Rydberg.²⁵ Ze wzrostem liczby atomowej i zmniejszaniem się promienia joni centralnego w szeregu acetyloacetonianów lantanowców następuje stopniowy wzrost siły wiązania metal-tlen i spadek stopnia hydratacji wewnętrzzferowej chelatów w fazie wodnej,^{24,25} podobnie jak ma to miejsce w opisanym tu przypadku ekstrakcji chelatów tego samego jonu centralnego cynku z ligandami szeregu homologicznego acetyloacetonu.

8. WYSALANIE CHELATÓW

Zjawisko wysalania nieelektrolitów w roztworze wodnym polega na zmianie stopnia hydratacji ich cząsteczek, spowodowanej obecnością w roztworze jonów elektrolitu. Elektrolit ten, zwany wysalaczem, zazwyczaj oddziałuje z cząsteczkami nieelektrolitu nie bezpośrednio, lecz zmienia ich aktywność termodynamiczną w wyniku zmiany aktywności wody. Jeżeli chelaty metali w roztworze traktujemy jako obojętne cząsteczki nieelektrolitu i interesujemy się wpływem wysalacza na podział chelatów między fazę wodną i organiczną, to możemy oczekiwać, że i w tym przypadku będą obowiązywać prawa rządzące wysalaniem nieelektrolitów, a w szczególności substancji organicznych.

Termodynamiczne efekty wysalania przejawiają się w procesach rozpuszczania nieelektrolitów w wodzie oraz ich ekstrakcji z roztworów wodnych. Szczegółowe omówienie tych zagadnień znaleźć można w opracowaniach przeglądowych Longa i McDevita,¹⁰⁹ Schneidera¹¹⁰ i innych. Zależność rozpuszczalności S_c trudno rozpuszczalnego nieelektrolitu w wodnym roztworze elektrolitu obojętne o stężeniu C opisuje się prostym empirycznym równaniem Setschenowa:¹¹¹

$$\log \frac{S_v}{S_c} = k_s C \quad (8.1)$$

gdzie S_v oznacza rozpuszczalność nieelektrolitu w czystej wodzie, a współczynnik proporcjonalności k_s nazywany jest współczynnikiem wysalania.

W przypadku, gdy trudnorozpuszczalnym nieelektrolitem jest chelat metalu i gdy badamy zależność stałej podziału chelatu od stężenia wysalacza w fazie wodnej, równanie (8.1) przybiera postać:

$$\log P_M(C) = \log P_M(0) + k_s C \quad (8.2)$$

gdzie symbole w nawiasach określają wartości P_M wyznaczone odpowiednio dla roztworu elektrolitu o stężeniu C i dla wody.

Wartość liczbowa k_s dla danego nieelektrolitu zależy od zastosowanego elektrolitu, temperatury i od jednostek, jakimi wyrażamy stężenie elektrolitu. Dla najczęściej spotykanych

układów i elektrolitów zbudowanych z jonów jednowartościowych można oczekiwać prostoliniowych zależności (8.1) i (8.2) nawet w zakresie do kilkumolowych stężeń elektrolitu (soli).

Z równania (8.1) wynika, że k_s jest wielkością proporcjonalną do standardowej energii swobodnej przeniesienia cząsteczki nieelektrolitu z wody do roztworu soli:

$$k_s \sim \log \frac{S_v}{S_c} = \frac{1}{2,3 RT} [G_s^0(\infty) - \Delta G_s^0(0)] \quad (8.3)$$

gdzie znaczenia symboli w nawiasach są takie same jak we wzorze (8.2).

Do analizy zależności wartości k_s od własności cząsteczek wysalanego nieelektrolitu, w szczególności chelatu, przydatne okazują się modele przedstawione w § 5.2 i § 6.2. Jeżeli do wzoru (8.3) podstawimy wyrażenia (5.3) lub (5.4), które korelują energię swobodną rozpuszczania w wodzie cząsteczki hydrofobowej z wartością jej objętości molowej lub powierzchni, to otrzymamy równania podobne do zależności wynikających z termodynamicznych teorii wysalania.^{109,110,112}

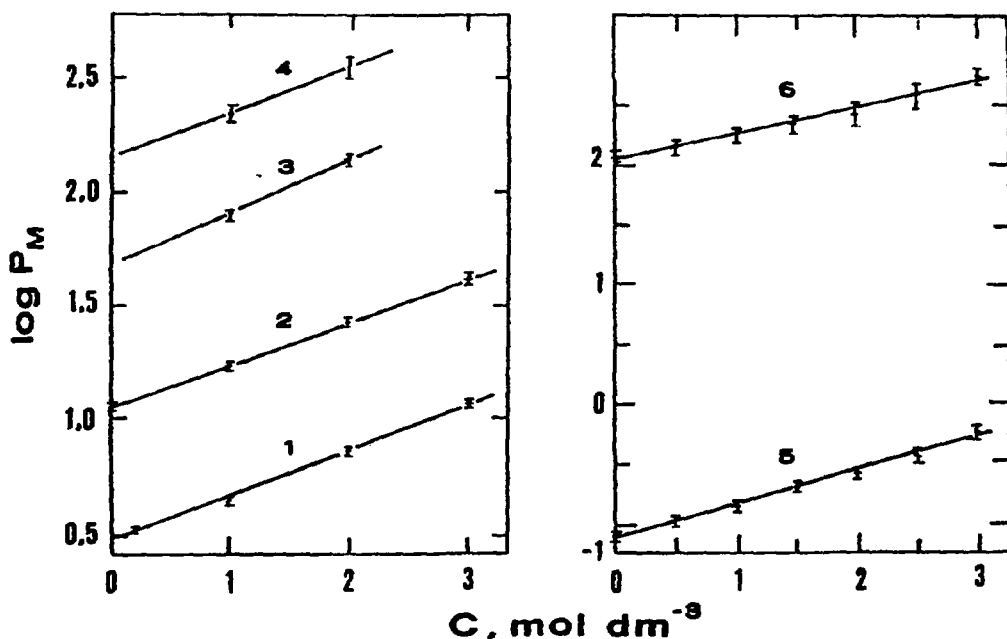
Model hydratacji cząsteczki amfofilowej (§ 6.2) umożliwia analizę wpływu wysalacza na elementy składowe funkcji ΔG_s^0 . W przypadku hydrofobowych cząsteczek nieelektrolitów lub hydrofobowych reszt węglowodorowych zmniejszona aktywność termodynamiczna wody spowodowana obecnością elektrolitu w roztworze jest przyczyną przesunięcia w lewo równowagi procesu tworzenia w tym roztworze uporządkowanych tetraedrycznych struktur cząsteczek wody, ułatwiających utrzymanie w roztworze hydrofobowej cząsteczki nieelektrolitu. Osłabienie tych struktur powoduje wzrost aktywności termodynamicznej cząsteczki nieelektrolitu (lub reszty węglowodorowej cząsteczki amfofilowej) w roztworze elektrolitu, a więc gorszą rozpuszczalność substancji w tym roztworze niż w wodzie.

Podobnie i hydratacja specyficzna grup hydrofilowych w cząsteczkach organicznych i chelatach metali ulega osłabieniu w miarę spadku aktywności wody w roztworze elektrolitu. Powoduje to dodatki wzrost aktywności chelatu w roztworze i zwiększa wystąpienie chelatu. Taki sam efekt powoduje hydratacja wewnątrzsferowa chelatów koordynacyjnie nienasyconych.

Z literatury wiadomo jednak, że wartości k_{a} substancji amfofilowych są mniej dodatnie niż współczynniki wysalania odpowiadających im węglowodorów. Wilcox i Schrier stwierdzili, że wkłady poszczególnych fragmentów cząsteczek w wartość k_{a} są addytywne, i że wkład grup hydrofilowych (OH) jest ujemny.¹¹⁹ Zastępując w równaniu (8.3) funkcje $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}$ ich wielkościami składowymi $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{R})$ i $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{Y})$ określonymi równaniem (8.1), a następnie podstawiając odpowiednie wartości liczbowe wzięte z Tablicy 5 dla $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{O})$ i nieco wyższe dla $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{C})$, dochodzimy do wniosku, że jedyny sensowny zestaw wyników przy założeniach: $k_{\text{a}}(\text{RHD}) > k_{\text{a}}(\text{RY})$ i $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{CC}) > \Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{CO})$ (to ostatnie dotyczy zarówno całej cząsteczki, jak i jej elementów składowych R i Y) można otrzymać, kiedy przyjmijemy, że $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{R}) \ll \Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{RHD})$ i że zmiany wartości $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{R}, \text{O})$ i $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{R}, \text{C})$ są proporcjonalne. Ponieważ R oznacza resztę węglowodorową związaną z grupą hydrofilową Y, otrzymany rezultat jest równoznaczny z przyjęciem modelu fizycznego, w którym grupy hydrofilowe Y znacznie zaburzają hydratację hydrofobową związaną z nimi reszty węglowodorowej.¹¹

Warto dodać, że model ten zmniejszając obliczone wartości $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{R})$ dla chelatów (Tablica 5) spowoduje zwiększenie odpowiadających im wartości $\Delta G_{\text{a}}^{\circ}(\text{Y})$. W konsekwencji zmniejszą się dotąd zbyt mało ujemne wartości $\Delta S_{\text{a}}^{\circ}(\text{Y})$, uzyskując dzięki temu właściwy sens fizyczny. W ten sposób mogą zostać urealnione modele hydratacji hydrofobowej cząsteczek chelatów dyskutowane w § 6.2.

Z rysunku 11 wynika, że proces wysalania β -diketonianów berylu i kobaltu(III) i monoacetyloacetonianu kobaltu(III) z roztworów nadchloranu sodu w temperaturze 25°C dobrze opisuje się równaniem (8.2) w badanym zakresie stężeń NaClO_4 , od 0 do 3 mol dm^{-3} . Podobne zależności obserwuje się też dla pozostałych badanych chelatów. Wszystkie wyznaczone wartości k_{a} zebrano w Tablicach 1 - 3. Otrzymana wartość k_{a} dla $\text{Zn}(\text{cacac})_2$ jest zbliżona do wartości k_{a} , jakie można obliczyć z danych literaturowych.^{104,114} Podobne prostoliniowe zależności $\log S_{\text{c}}$ od stężenia nadchloranu, bromku i chlorku sodu dla benzoiloacetonianów berylu i miedzi otrzymał Yoshimura,¹¹⁵ ale otrzymane przez niego wartości k_{a} obu chelatów w roztworach NaClO_4 są znacznie mniejsze niż wartość k_{a} acetyloacetonianu berylu.



Rys.11. Wysalanie chelatów berylu i kobaltu z wodnych roztworów NaClO_4 o stężeniu C w 25°C .: 1) $\text{Be}(\text{cacac})_2$; 2) $\text{Be}(\text{z4hxd})_2$; 3) $\text{Be}(\text{macac})_2$; 4) $\text{Be}(\text{eacac})_2$; 5) $\text{Co}(\text{cac})_3$; 6) $\text{Co}(\text{Sacac})_3$

Porównanie wartości współczynników wysalania koordynacyjnie nasyconych acetyloacetonianów berylu, kobaltu(III) i chromu (Tablice 1 i 3) pozwala przypisać pojedynczym ligandom acac praktycznie jednakowe udziały ($\sim 0,095 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$), nie zależące od centralnego jonu metalu. Dodatkowe grupy CH_2 w ligandach (ale nie w położeniu 3!) powodują oczekiwany wzrost wartości k_s chelatów, rzędu $0,02 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ na grupę, jednak zbyt mała baza danych uniemożliwia dokładniejszą analizę tego efektu.

Różnica wartości k_s acetyloacetonianów cynku i berylu, $\Delta k_s = 0,077 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, powinna być przypisana wewnątrzsferowej hydratacji $\text{Zn}(\text{cacac})_2$. Większa różnica, $\Delta k_s = 0,097 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, znaleziona dla odpowiednich heksandionianów-2,4, mogła by sugerować silniejszą hydratację wewnątrzsferową $\text{Zn}(\text{z4hxd})_2$ niż $\text{Zn}(\text{cacac})_2$, jednak taki wniosek jest sprzeczny z niepodważalnym wnioskiem o większej liczbie koordynacyjnej cynku w chelacie

z acetyloacetone niż z heksandionem (patrz rozdział 7). Widocznie prawa rządzące wysalaniem chelatów koordynacyjnie nienasyconych są bardziej złożone.

Zastąpienie jednego donorowego atomu tlenu w ligandzie acetyloacetone atomem siarki powoduje spadek wartości k_{w} na jeden ligand w chelacie kobaltowym o $0,023 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, co jest niewątpliwie efektem słabszej hydratacji zewnątrzsferowej $\text{Co}(\text{Sacac})_3$. Znacznie większy spadek k_{w} - o $0,055 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ na ligand dla analogicznej pary chelatów cynkowych - spowodowany jest dodatkowo zmniejszeniem hydratacji wewnątrzsferowej cynku w $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$. Ten dodatkowy efekt dla całej cząsteczki mającej dwa ligandy wynosi $\Delta k_{\text{w}} = 2(0,055 - 0,023) = 0,064 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ i jest zbliżony do różnicy k_{w} acetyloacetoneianów cynku i berylu. Może to świadczyć, że $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$ w porównaniu z $\text{Zn}(\text{acac})_2$ praktycznie nie jest już chelatem koordynacyjnie nienasyconym, co zgadza się z wnioskiem sformułowanym w § 7.2.

Powyższa dyskusja wskazuje na to, że model hydratacji chelatów w roztworach wodnych przedstawiony w niniejszej pracy jest także przydatny do interpretacji efektów wysalania chelatów metali z roztworów elektrolitów obojętnych, tzn. nie oddziaływujących z chelatem bezpośrednio.

Znacznie bardziej złożona sytuacja istnieje w przypadkach, kiedy elektrolit, a ściślej któryś z jego jonów oddziałuje z chelatem. Na przykład aniony o silnie wyrażonych własnościach kompleksujących mogą w sprzyjających warunkach konkurować o miejsce w pierwszej sferze koordynacyjnej jonu centralnego z ligandem chelatującym, powodując jego wypieranie z cząsteczki. Powstające w wyniku tego formy anionowe typu $\text{ML}_{n-1}\text{An}_2^-$ nie ekstrahują się w zwykłych warunkach do fazy organicznej. Na krzywych zależności D od stężenia wysalacza pojawiają się minima. Efekty takie można obserwować zwłaszcza wówczas, kiedy ligand chelatujący, np. 1,1,1-trifluoro- lub 1,1,1,5,5,5-heksafluoroacetyloacetone, nie tworzy z metalem mocnych chelatów, a także wtedy, gdy ekstrakcja nie jest prowadzona w warunkach podziałowych i w fazie wodnej obok obojętnego chelatu ML_n występują w znaczących ilościach formy kationowe: ML_{n-1}^+ do M^{n+} . Przykłady takie opisane są w pracach Ionowa¹¹⁶ i Yoshimury.¹¹⁷

G. PODSUMOWANIE

Na podstawie termodynamicznych badań procesu ekstrakcji β -diketonianów metali z ligandami szeregu homologicznego acetyloacetonu i monotioacetyloacetonianów opracowano chemiczny model procesu przeniesienia nienaładowanych cząsteczek chelatów metali z wody do obojętnych rozpuszczalników organicznych, tzw. stadium podziałowego procesu ekstrakcji jonów metali. W amfofilowej cząsteczce chelatu wyróżniono centrum hydrofilowe składające się z donorowych atomów tlenu ligandów oraz hydrofobowe reszty węglowodorowe. W skład centrum hydrofilowego chelatów koordynacyjnie nienasyconych wchodzi dodatkowo ta część centralnego jonu metalu, która jest bezpośrednio dostępna dla cząsteczek rozpuszczalnika.

Model pozwala na oszacowanie wartości standardowych termodynamicznych funkcji przeniesienia (podziału) chelatów przy wykorzystaniu znanych parametrów fizykochemicznych składników układu ekstrakcyjnego. Przyjęto tu następujące założenia:

1) W fazie organicznej cząsteczka chelatu jako jednolite indywiduum oddziałuje z rozpuszczalnikiem niespecyficznie (oddziaływania van der Waalsa). Oddziaływania te można opisać posługując się termodynamicznymi funkcjami mieszania zapożyczonymi z teorii roztworów regularnych.

2) W oddziaływaniach chelatu z fazą wodną przejawiają się amfiliowe właściwości cząsteczki chelatu. Oddziaływanie reszt węglowodorowych ligandów może być opisane empirycznym równaniem wiążącymi energię swobodną rozpuszczania węglowodorów w wodzie z takimi parametrami cząsteczki jak objętość molowa, powierzchnia hydrofobowa, czy liczba atomów wodoru. Specyfikę tych oddziaływań określa zjawisko znane jako hydratacja hydrofobowa a polegające na tworzeniu uporządkowanej tetraedrycznej struktury cząsteczek wody wokół cząsteczek węglowodorów lub reszt węglowodorowych cząsteczek innych substancji rozpuszczonych w wodzie.

3) Centrum hydrofilowe chelatu oddziałuje z wodą specyficznie z wytworzeniem wiązań wodorowych między cząsteczkami wody z roztworu a donorowymi atomami tlenu ligandów. Zjawisko

to zostało nazwane zewnątrzsferową hydratacją chelatów. W przypadku chelatów koordynacyjnie nienasyconych centralny jon metalu przyłącza dodatkowe cząsteczki wody do swej wewnętrznej sfery koordynacyjnej (hydratacja wewnętrznsferowa).

Istnienie hydratacji zewnątrzsferowej kompleksów metali potwierdzono spektralnymi badaniami roztworów koordynacyjnie nasyconych acetyloacetonianów metali w benzenie zawierającym śladowe ilości wody. Metodą spektrofotometrii IR wykazano istnienie wiązań wodorowych, a metodą spektrometrii $^1\text{H-NMR}$ wyznaczono wartości stałych trwałości adduktów chelat-woda i funkcji termodynamicznych hydratacji chelatów w roztworze.

Zastąpienie donorowych atomów tlenu w $\text{Co}(\text{acac})_3$ atomami siarki prowadzi do znacznego osłabienia hydratacji zewnątrzsferowej chelatu, w wyniku czego wartości standardowych funkcji podziału (ΔG_P° , ΔH_P° i ΔS_P°) $\text{Co}(\text{Sacac})_3$ są znacznie niższe. Efekt ten dla analogicznej pary chelatów cynku jest jeszcze większy, co wynika ze słabszej wewnętrznsferowej hydratacji $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$, spowodowanej niższą liczbą koordynacyjną centralnego jonu cynku w $\text{Zn}(\text{Sacac})_2$ niż w $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

Podobny, choć znacznie słabszy efekt zmniejszenia liczby koordynacyjnej centralnego jonu cynku w chelatach z ligandami homologicznego szeregu acetyloacetonu prowadzi do osłabienia hydratacji wewnętrznsferowej chelatów tego szeregu i powoduje nietypowe zmiany wartości termodynamicznych funkcji podziału chelatów przypadające na dodatkową grupę CH_2 w ligandzie. Spadek liczby koordynacyjnej cynku w tym szeregu jest też przyczyną stopniowego zmniejszania się efektu synergetycznego w ekstrakcji tych chelatów do roztworów tlenku trioktylofosfiny w heptanie i spadku wartości stałych trwałości odpowiednich adduktów w fazie organicznej.

Przedstawiony model hydratacji chelatów pozwala także interpretować i przewidywać efekty wysalania chelatów z wodnych roztworów elektrolitów obojętnych. Zmierzone wartości współczynników wysalania chelatów wskazują, że możliwe jest dalsze udoskonalenie modelu, które powinno doprowadzić do lepszej zgodności z eksperymentem obliczanych wartości funkcji termodynamicznych związanych z hydratacją zewnątrzsferową.

BIBLIOGRAFIA

1. S. Siekierski, *J. Radioanal. Chem.*, **31**, 335 (1976).
2. T. Sekine, *Proc. ISEC'77*, Toronto, Canada, *Can. Inst. Metall., Spec. Vol.*, **21**, 457 (1979).
3. J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczyński, *Analiza śladowa. Metody rozdzielania i zagęszczania*, WNT, Warszawa, 1973, rozdział 5.
4. Z. Marczenko, M. Mojski, *Wiadomości Chem.*, **25**, 577 (1971).
5. В. М. Пешкова, Н. В. Мельчакова, *β-Дикетонны*, Наука, Москва, 1986.
6. J. Stary, *The Solvent Extraction of Metal Chelates*, Pergamon Press, London, 1963.
7. Ю. А. Золотов, *Экстракция внутриклеточных соединений*, Наука, Москва, 1968.
8. Y. Marcus, S. Kertes, *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
9. T. Sekine, Y. Hasegawa, *Solvent Extraction Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1977.
10. И. П. Аппарин, О. М. Петрухин, В. В. Баргеев, w książce *Теория и практика экстракционных методов*, Наука, Москва, 1985, str. 5-40.
11. J. Narbutt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 3343 (1981).
12. Ю. А. Золотов, *Докл. Акад. Наук СССР*, **162**, 577 (1965).
13. A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.*, **82**, 792 (1978).
14. F. Franks, *Hydrophobic Effects - Summary of a Workshop held at the 5th Intern. Conf. on Chemical Thermodynamics at Ronneby, Sweden, 23-26 Aug. 1977*.
15. F. Franks, D. S. Reid, w *Water - A Comprehensive Treatise*, (F. Franks Ed.), Plenum Press, New York, 1973, Vol. 2, str. 323 i 337; F. Franks, *ibid*, 1975, Vol. 4, str. 1.
16. S. Johnson, U. Olofsson, B. Allard, G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.*, **A 33**, 733 (1979).
17. P. D. Hopkins, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **3**, 357 (1964).
18. B. Allard, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 694 (1977).
19. J. O. Liljenzin, K. Vadasdi, J. Rydberg, *Pure Appl. Chem.*, **34**, 408 (1972).
20. J. Narbutt, wysłano do druku.
21. T. Sekine, H. Ishizaki, M. Hieda, R. Murai, S. Iwahori, *Solvent Extn. Ion Exch.*, **5**, 103 (1987).
22. J. Rydberg, *Arkiv Kemi*, **9**, 113 (1955).
23. R. Lundqvist, *Proc. ISEC'80*, Liège, Belgium, 1980, Vol. 1, 05-51.
24. N. Suzuki, S. Nakamura, *Inorg. Chim. Acta*, **110**, 243 (1985).
25. Y. Albinsson, A. Mahmood, M. Majdan, J. Rydberg, *Radiochim. Acta*, **48**, 49 (1989); Y. Albinsson, *Acta Chem. Scand.*, **43**, 919 (1989).
26. J. Narbutt, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3432 (1991).
27. H. Koshimura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 1705 (1976).
28. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950.
29. M. M. Jones, J. L. Wood, W. R. May, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **23**, 305 (1961); M. M. Jones, A. T. Davila, J. E. Hix, Jr., R. V. Dilts, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 369 (1963).
30. H. Buchowski, *Nature (London)*, **194**, 574 (1962); H. Buchowski, *Wpływ własności rozpuszczalników na współczynniki podziału nieelektrolitów w układach woda - rozpuszczalnik organiczny*, PWN, Warszawa, 1963.
31. S. Siekierski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 205 (1962).

32. S. Siekierski, R. Olszer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1361 (1963).
33. S. Siekierski, *Nukleonika*, **9**, 801 (1964).
34. R. Olszer, S. Siekierski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1991 (1966); *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **14**, 325 (1966).
35. J. Narbutt, *Role of the organic phase in extraction processes*, Report P, Inst. Nucl. Res., No 1340/V/C, Warsaw, 1971.
36. J. Narbutt, *Proc. ISEC'71*, The Hague, Soc. Chem. Ind., London, 1971, str. 1339.
37. J. Narbutt, S. Siekierski, *Roczniki Chem.*, **48**, 1777 (1974).
38. J. Narbutt, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim.*, **22**, 1095 (1974).
39. J. Narbutt, S. Siekierski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 305 (1976).
40. T. Omori, T. Wakahayashi, S. Oki, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2265 (1964); S. Oki, T. Omori, T. Wakahayashi, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1141 (1965).
41. H. M. N. H. Irving, w *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*. Vol. 6, Ed. J. A. Marinsky and Y. Marcus, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, str. 139.
42. A. F. M. Barton, *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985, str. 133-135.
43. H. Koshimura, T. Okubo, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 331 (1973); H. Koshimura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 865 (1978).
44. T. S. Davis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 242 (1966).
45. V. M. Nekipelov, K. I. Zamarayev, *Coord. Chem. Revs.*, **61**, 185 (1985).
46. L. S. Frankel, C. H. Langford, T. R. Stengle, *J. Phys. Chem.*, **74**, 1376 (1970).
47. R. J. Irving, R. A. Schulz, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1973, 2414.
48. H. Imura, N. Suzuki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **88**, 65 (1985).
49. S. Katsuta, H. Imura, N. Suzuki, *Proc. Intern. Trace Analysis Symp.*, Sendai and Kiryu, Japan, July 1990, str. 361.
50. T. Wakahayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2836 (1967).
51. R. A. Pierroti, *Chem. Rev.*, **75**, 717 (1976).
52. N. Desrosiers, J. E. Desnoyers, *Can. J. Chem.*, **54**, 3900 (1976).
53. N. Suzuki, M. Itoh, H. Watarai, *Polyhedron*, **1**, 383 (1982).
54. M. Yamamoto, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3356 (1984).
55. H. Watarai, H. Oshima, N. Suzuki, *Quant. Struct. - Act. Relat.*, **3**, 17 (1984).
56. H. Imura, N. Suzuki, *Talanta*, **32**, 785 (1985).
57. K. Saitoh, S. Tsukahara, N. Suzuki, *Anal. Lett.*, **21**, 599 (1986).
58. H. Awano, H. Watarai, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 124 (1979).
59. Y. Yoshimura, N. Sato, M. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **59**, 2135 (1986).
60. H. M. N. H. Irving, J. S. Smith, S. Karmali, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1139 (1981).
61. F. Franks, Woda, WNT, Warszawa, 1988.
62. C. McAuliffe, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1267 (1966).
63. S. Cabani, P. Gianni, *J. Chem. Soc. Faraday I*, **75**, 1184 (1979).
64. J. O. Liljenzin, J. Stary, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 1357 (1970).
65. J. Polak, B. C. Y. Lu, *Can. J. Chem.*, **51**, 4018 (1971).
66. S. Siekierski, J. Narbutt, w przygotowaniu do druku.
67. R. B. Hermann, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2754 (1972).
68. G. L. Amidon, H. Yalkovsky, S. T. Anik, S. C. Valvani, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2239 (1975).
69. A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).

70. S. J. Gill, I. Wadsö, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 73, 2955 (1976).
71. N. Nichols, R. Skold, C. Spink, J. Suurkusk, I. Wadsö, J. Chem. Thermodyn., 8, 1081 (1976).
72. H. Irving, D. N. Edgington, J. Inorg. Nucl. Chem., 15, 158 (1960).
73. Ю. А. Золотов, И. П. Амбарян, Докл. Акад. Наук СССР, 136, 603 (1961); I. P. Alimarin, Yu. A. Zolotov, Talanta, 9, 891 (1962).
74. J. F. Steinbach, J. H. Burns, J. Am. Chem. Soc., 80, 1838 (1958).
75. R. Motley, C. E. Meloan, Sepn. Sci., 3, 279 (1968).
76. S. Cabani, G. Conti, L. Lepori, Trans. Faraday Soc., 67, 1943 (1971).
77. B. Allard, S. Johnson, J. Narbutt, R. Lundqvist, Proc. ISEC'77, Toronto, Canada, Can. Inst. Metal., Spec. Vol., 21, 150 (1979).
78. P. Rumpf, Mme R. La Riviere, Compt. rend., 244, 902 (1957).
79. J. P. Calmon, Y. Cazaux-Marval, P. Maroni, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3779.
80. A. R. Timerbaev, O. M. Petrukhin, Anal. Chim. Acta, 156, 229 (1984).
81. E. Uhlemann, R. Morgenstern, Z. Chem., 17, 405 (1977).
82. R. C. Mehrotra, R. Bohra, D. P. Gaur, Metal β -Diketonates and Allied Derivatives, Academic Press, London, 1978.
83. M. Cox, J. Darken, Coord. Chem. Rev., 7, 29 (1971).
84. S. E. Livingstone, Coord. Chem. Rev., 7, 59 (1971).
85. M. Leban, J. Fresco, S. E. Livingstone, Austral. J. Chem., 27, 2353 (1974).
86. M. Leban, D. Jeffries, J. Fresco, Can. J. Chem., 57, 3190 (1979).
87. Yu. A. Zolotov, O. M. Petrukhin, L. G. Gavrilova, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1679 (1970).
88. P. Moore, J. Narbutt, J. Solution Chem., w druku.
89. L. Odberg, E. Högfeld, Acta Chim. Scand., 23, 1330 (1969).
90. F. R. Hartley, C. Burgess, R. M. Alcock, Solution Equilibria, Ellis Horwood, New York, 1988, str. 152.
91. G. C. Pimentel, A. L. McClellan, The Hydrogen Bond, Freeman, London, 1960.
92. S. C. Mohr, D. W. Wilk, G. M. Barrow, J. Am. Chem. Soc., 87, 3048 (1965).
93. А. Р. Тиммербаев, w książce Теория и практика экстракционных методов, Наука, Москва, 1985, str. 224-238, i cytowana literatura.
94. Л. М. Моксеева, Н. Н. Кузнецова, Х. анал. хим., 26, 2094 (1971).
95. Y. Marcus, Ion solvation, Wiley-Interscience, 1985, str. 122.
96. M. K. Raut, C. E. Meloan, Anal. Lett., 14(A7), 519 (1981).
97. H. B. Darus, C. E. Meloan, Solvent Extr. Ion Exch., 4, 495 (1986).
98. Odnosnik 10, str. 15.
99. J. Narbutt, Proc. ISEC'88, Moscow, Nauka, 1988, Vol. 1, str. 104.
100. G. Choppin, Intern. Solvent Extraction Conf. ISEC'90, Kyoto, 1990, referat sekcyjny 01.01., Proc. ISEC'90, w druku.
101. J. Narbutt, Proc. ISEC'80, Liège, Belgium, 1980, Vol. 3, 15-110.
102. H. C. A. King, E. Körös, S. M. Nelson, J. Chem. Soc., 1963, 5449.
103. P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, G. Mason, L. Kaplan, E. P. Horwitz, H. Diamond, Solvent Extr. Ion Exch., 3, 435 (1985).
104. T. Sekine, N. Ihara, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2942 (1971).
105. J. Aggett, S. A. Russel, Proc. XII Intern. Conf. Coord. Chem., Sydney, 1980, H. C. Freeman, Ed., str. 101;
J. Aggett, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 2767 (1970).
106. T. Sekine, T. Saitou, H. Iga, ibid, 56, 700 (1983).
107. Y. Kikuta, H. Watarai, N. Suzuki, Polyhedron, 1, 387 (1982).
108. H. Watarai, N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 1848 (1980).

109. F. A. Long, W. F. McDevit, *Chem. Rev.*, **51**, 119 (1952).
110. H. Schneider, w *Solute-Solvent Interactions*, (J. F. Coetzee, C. D. Ritchie, Eds.), Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1976, str. 205-218.
111. J. Setschenow, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **4**, 117 (1889).
112. R. Aveyard, R. Heselden, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 312 (1975).
113. F. L. Wilcox, E. E. Schrier, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3757 (1971).
114. B. Allard, S. Johnsson, J. Rydberg, *Proc. ISEC'74*, Lyon, 1974, str. 1419.
115. Y. Yoshimura, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 1749 (1980); **43**, 1615, (1981).
116. В. П. Ионов, w książce *Теория и практика экстракционных методов*, Наука, Москва, 1965, str. 40-62, i cytowana literatura.
117. Y. Yoshimura, N. Sato, M. Kikuchi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 3243 (1983).

Wydane na zlecenie
Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej
Nakład 100 egz.
Przekazano do druku 19.06.1991 r.
Druk ukończono 28.06.1991 r.
Druk: Zakład Poligraficzny
Piotr Włodarski
Zielonka k. W-wy
ul. Wilsona 111
tel. 13-85-54