

УДК 541.11/123.7.03 + 546.39-74 + 669.253

**ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ  
В ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В  
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

© 1992 г. *Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В.*

Обобщены и проанализированы критически отобранные значения коэффициентов активности индивидуальных ионов, ступенчатых констант устойчивости, изменений энталпии и энтропии при образовании аммиачных комплексов металлов в водно-солевых растворах аммиака. Особое внимание удалено специфике аммиачного комплексообразования в растворах с высокими концентрациями ( $\geq 1$  моль/л) аммиака, представляющими интерес для аммиачной гидрометаллургии. Обсуждены некоторые проблемы и перспективы использования аммиачного комплексообразования металлов в гидрометаллургии.

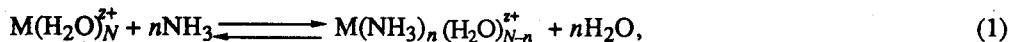
Библиография — 154 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	1720
II. Водно-солевые растворы аммиака .....	1721
III. Образование аммиачных комплексов металлов в водных растворах с высокими концентрациями аммиака .....	1728
IV. Термохимические функции реакций образования аммиачных комплексов металлов .....	1734
V. Внешнесферные аммиачные комплексы металлов .....	1738
VI. Проблемы и перспективы аммиачной гидрометаллургии .....	1740
VII. Заключение .....	1742

I. ВВЕДЕНИЕ

Теоретические основы аммиачной гидрометаллургии заложили исследования в водных растворах равновесий:



где  $n = 1, 2 \dots N$ , а  $N$  — предельное координационное число катиона  $M^{2+}$ . Эти исследования были выполнены и обобщены Я. Бьеерумом в его докторской диссертации, второе издание которой переведено на русский язык [1].

Работы М. Карона [2, 3] привели к внедрению в промышленную практику наиболее распространенного варианта аммиачной гидрометаллургии. Первым по этой технологии начал работу завод Никаро на острове Куба [4, с. 129].

Однако комплексообразование ионов металлов с аммиаком в водно-солевых растворах изучено к настоящему времени недостаточно [5], чтобы в полной мере использовать уникальные по избирательному действию, низкой агрессивности реакционной среды, обороту реагентов и экологии возможности [4, 6, 7] аммиачной гидрометаллургии.

Одним из крупных пробелов в исследовании равновесий типа (1) было отсутствие

данных по термодинамике образования аммиачных комплексов железа(II) и марганца(II) [8—12]. Не было изучено аммиачное комплексообразование в растворах сульфата и карбоната аммония [5], на фоне которых проводят большинство процессов аммиачной гидрометаллургии. Почти полностью отсутствовали данные о положении равновесия (1) при температурах выше 45° С. Не были известны надежные значения констант устойчивости и других термодинамических функций аммиакатов палладия(II), таллия(I), свинца(II), хрома(II), лития и щелочно-земельных металлов [8—12]. При рассмотрении равновесий типа (1) не учитывали возможность комплексообразования с аммиаком катионов аммония [13, 14].

Термодинамические параметры взаимодействия индивидуальных катионов и анионов с аммиаком в водно-солевых растворах вычисляли [15] только на основе допущения о постоянстве коэффициентов активности катиона аммония и хлорид-иона, хотя это допущение для концентрированных водно-аммиачных растворов некорректно [13].

До сих пор не были определены константы протонизации аммиака в водных растворах карбоната и сульфата аммония [8—12, 14] — наиболее важных солей фона аммиачной гидрометаллургии.

Настоящий обзор написан с целью уменьшить перечисленные выше и ряд других существенных пробелов в химии водно-солевых растворов аммиака. Основой для обзора явились цитируемые ниже работы его авторов с сотрудниками, опубликованные в 1986—1991 гг.

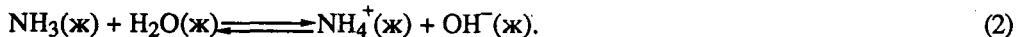
Прикладная часть обзора посвящена современным проблемам аммиачной гидрометаллургии и перспективам более широкого использования этого направления химической технологии в будущем развитии гидрометаллургии.

## II. ВОДНО-СОЛЕВЫЕ РАСТВОРЫ АММИАКА

Растворение аммиака в воде представляет собой двухстадийный процесс, который описывается следующими уравнениями реакций



и



Количественными характеристиками этих реакций являются константа Генри ( $K_H$ , обычно в моль · кг<sup>-1</sup> · атм<sup>-1</sup>) и константа основной диссоциации ( $K_b^0$ ) аммиака. Эти константы определяются соотношениями

$$K_H = m_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{NH}_3} / P_{\text{NH}_3}, \quad (3)$$

$$K_b^0 = m_{\text{NH}_4^+} \gamma_{\text{NH}_4^+} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{OH}^-} / (m_{\text{NH}_3} \gamma_{\text{NH}_3} a_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (4)$$

в которых  $m_i$  — моляльности  $i$ -х компонентов,  $P_{\text{NH}_3}$  — парциальное давление аммиака,  $\gamma_i$  — моляльные коэффициенты активности и  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды (обычно в шкале мольных долей).

Недавно для количественного представления данных о растворимости аммиака в воде и в многокомпонентных водно-солевых растворах было рекомендовано [18] уравнение Питцера [16, 17]. Это уравнение позволяет вычислять довольно точно значения коэффициентов активности и осмотических коэффициентов аммиака и солей в его водных растворах.

Показано [18, 19], что величина константы Генри, определяемой уравнением (3),

меняется с температурой в соответствии с соотношением

$$\ln K_H = a + bT^{-1} + cT, \quad (5)$$

где  $a$ ,  $b$  и  $c$  — константы, равные для  $T = 273 - 313$  К соответственно  $-8,09694$ ;  $3917,507$  и  $-0,00314$  [18] или  $-8,097$ ;  $3917,5$  и  $-0,00314$  [19].

Влияние температур  $273-313$  К на значение  $K_b^0$ , определяемой уравнением (4), передает равенство [18]

$$\ln K_b^0 = 16,9732 + 4411,025 / T - 0,0440T. \quad (6)$$

Величины моляльных коэффициентов активности аммиака в растворах с незначительными концентрациями ионов выражает [18] уравнение

$$\gamma_{\text{NH}_3} = \exp(2m_{\text{NH}_3}\lambda_{\text{NH}_3,\text{NH}_3} + 3m_{\text{NH}_3}^2\mu_{\text{NH}_3,\text{NH}_3,\text{NH}_3}), \quad (7)$$

где  $\lambda_{\text{NH}_3,\text{NH}_3}$  и  $\mu_{\text{NH}_3,\text{NH}_3,\text{NH}_3}$  — коэффициенты парного и триплетного взаимодействия молекул  $\text{NH}_3$ . В диапазоне температур  $273-313$  К величины коэффициентов триплетного взаимодействия вносят малый вклад в  $\gamma_{\text{NH}_3}$ , определяемые уравнением (7), вплоть до концентраций водных растворов аммиака, равных  $20-25$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Значения коэффициентов парного взаимодействия молекул аммиака между собой (табл. 1) изменяются с температурой в соответствии с равенством

$$\lambda_{\text{NH}_3,\text{NH}_3} = 0,033161 - 21,12816 / T + 4665,1461 / T^2.$$

Моляльные коэффициенты активности индивидуальных ионов для солей  $\text{M}_{v+}\text{X}_{v-}$  в водно-солевых растворах аммиака вычисляли [18, 20] с использованием соотношения

$$\begin{aligned} v \ln \gamma_{\pm} = & A + 2m_{\text{NH}_3} \left( v_+ \lambda_{\text{NH}_3, \text{M}^{v-}} + v_- \lambda_{\text{NH}_3, \text{X}^{v+}} \right) + \\ & + 3m_{\text{NH}_3}^2 \left( v_+ \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{M}^{v-}} + v_- \mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, \text{X}^{v+}} \right) + \\ & + b m_{\text{NH}_3} m_{\text{M}_{v+} \text{X}_{v-}} \left( v_+^2 \mu_{\text{NH}_3, \text{M}^{v-}, \text{M}^{v+}} + 2v_+ v_- \mu_{\text{NH}_3, \text{M}^{v-}, \text{X}^{v+}} + v_-^2 \mu_{\text{NH}_3, \text{X}^{v+}, \text{X}^{v-}} \right), \end{aligned} \quad (8)$$

где  $A$  — термы межионных взаимодействий  $\text{M}^{v+}$  с  $\text{X}^{v-}$ , определяемые уравнением Питцера [16, 17]. Опытные данные о средних ионных моляльных коэффициентах активности ( $\gamma_{\pm}$ ) солей в водно-аммиачных растворах лежали в основе расчетов по уравнению (8). Последние приводили в первую очередь к значениям коэффициентов парного и триплетного взаимодействий ионов с молекулами аммиака. Эти коэффициенты использовали для расчетов  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ . Расчеты моляльных коэффициентов активности ионов, как и вычисление коэффициентов парного и триплетного взаимодействий (табл. 1), проводили [18, 20] с использованием внетермодинамического допущения, что в водных растворах аммиака

$$\gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} = 1 [15, 18], \quad (9)$$

или

$$\gamma_{\text{Cs}^+} = \gamma_{\text{I}^-} = 1 [20]. \quad (10)$$

Результаты таких расчетов на основе уравнения (8) в виде коэффициентов парного взаимодействия ионов с аммиаком обобщены в табл. 1. Цифровой материал этой таблицы показывает, что внетермодинамические допущения (9) и (10) приводят к различным значениям коэффициентов парного взаимодействия молекул аммиака с

Таблица 1

Критически отобранные параметры взаимодействия аммиака с ионами в водно-солевых (в моль/кг воды) растворах при температуре 25,0° С [18, 20]

Ион ( <i>i</i> )	$\lambda_{\text{NH}_3,i}$		Ион ( <i>i</i> )	$\lambda_{\text{NH}_3,i}$	
	расчет* <sup>1</sup>	расчет* <sup>2</sup>		расчет* <sup>1</sup>	расчет* <sup>2</sup>
Mg <sup>2+</sup>	-0,21	-0,26* <sup>3</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,004	0,055
Ca <sup>2+</sup>	-0,081	-0,13* <sup>3</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0,056	-0,003
Sr <sup>2+</sup>	-0,041	-0,090* <sup>3</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,003 (0,000437)	0,10
Ba <sup>2+</sup>	-0,021	-0,076* <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,01	0,040* <sup>3</sup>
Li <sup>+</sup>	-0,038	-0,090* <sup>3</sup>	CNS <sup>-</sup>	-0,017	0,034
Na <sup>+</sup>	0,0175 (-0,000311)	-0,030	S <sup>2-</sup>	0,174	0,22
K <sup>+</sup>	0,054 (-0,000321)	-0,003	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,158	0,20
Rb <sup>+</sup>	—	0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,140	0,19
Cs <sup>+</sup>	—	0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,180 (0,000625)	0,23
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,0 (-0,00075)	-0,049	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,12	0,18
F <sup>-</sup>	0,091	0,14	HCOO <sup>-</sup>	0,048	0,10
Cl <sup>-</sup>	0,0	0,048	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,036	0,090
Br <sup>-</sup>	-0,022	0,030	OH <sup>-</sup>	0,103	0,15
I <sup>-</sup>	-0,051	0	NH <sub>3</sub>	0,01472	-0,035

\*<sup>1</sup> Вычислены с допущением  $\gamma_{\text{NH}_4^+} = \gamma_{\text{Cl}^-} \approx 1$  [15]. В скобках приведены коэффициенты тройного взаимодействия, т.е.  $\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, i}$ .

\*<sup>2</sup> Вычислены с допущением  $\gamma_{\text{Cs}^+} = \gamma_{\text{I}^-} = 1$  [20].

\*<sup>3</sup> Замечен вклад  $\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, i}$  при  $c_{\text{NH}_3} > 8 - 15 \text{ м}$ , но точное значение  $\mu_{\text{NH}_3, \text{NH}_3, i}$  не вычислено.

ионами. Однако значения этих коэффициентов при использовании двух названных выше допущений отличаются практически на одинаковые величины, равные 0,05—0,06.

В то же время допущение (9) для концентрированных водно-аммиачных растворов не обосновано [13], ибо катионы аммония образуют с молекулами аммиака комплексы состава  $\text{NH}_4\text{NH}_3^+$ , константа устойчивости которых в водных растворах с ионной силой 1,0 при температуре 25,0° С равна  $8,0 \pm 0,5$  (с учетом активности воды в моль/л) [21]. Хлорид-ионы в тех же растворах высаливают молекулы аммиака, о чем свидетельствуют данные табл. 2. Поэтому введение хлорида аммония в водно-аммиачные растворы не влияет на активность молекул растворенного аммиака, что и было положено в основу допущения (9).

Молярные коэффициенты активности ( $\gamma$ ) большей серии индивидуальных ионов были вычислены [13, 22] для водных растворов аммиака с постоянной ионной силой 1,0, поддерживаемой перхлоратом аммония при температуре 25,0° С. Расчеты

Таблица 2

Логарифмы молярных коэффициентов активности ( $y$ ) катионов аммония и хлорид-ионов в водно-аммиачных растворах смесей перхлората и хлорида аммония (1,0 моль/л) при температуре 25,0° С [13, 21]

$c_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$\lg y$ ионов	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{Cl}^-$
2,0	-0,10	0,10
4,0	-0,22	0,23
6,0	-0,33	0,36
8,0	-0,46	0,40
10,0	-0,56	0,52

Примечание. Использовалось допущение

$$\lg y_{\text{KClO}_4} = \lg y_{\text{K}^+} = \lg y_{\text{ClO}_4^-} [13].$$

Таблица 3

Значения постоянных  $A$  и  $B$  в уравнении (12) [13, 22]

Ионы	$A \pm 3\sigma$	$B \pm 3\sigma$	$\rho$
$\text{Cl}^-$	$0,065 \pm 0,008$	$-0,03 \pm 0,05$	0,999
$\text{Br}^-$	$0,057 \pm 0,008$	$-0,05 \pm 0,05$	0,992
$\text{NO}_3^-$	$0,047 \pm 0,008$	$-0,03 \pm 0,05$	0,986
$\text{BrO}_4^-$	$0,091 \pm 0,006$	$-0,05 \pm 0,04$	0,998
$\text{IO}_4^-$	$0,153 \pm 0,003$	$-0,02 \pm 0,02$	0,999
$\text{SO}_4^{2-}$	$0,28 \pm 0,05$	$-0,2 \pm 0,3$	0,994
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$0,24 \pm 0,07$	$-0,05 \pm 0,4$	0,982
$\text{CO}_3^{2-}$	$0,24 \pm 0,05$	$-0,2 \pm 0,3$	0,992
$\text{Ti}^+$	$-0,100 \pm 0,007$	$0,06 \pm 0,04$	0,998

проводили с использованием внегермодинамического допущения, что

$$y_{\text{KClO}_4} = y_{\text{K}^+} = y_{\text{ClO}_4^-} = 1. \quad (11)$$

Справедливость допущения (11) для растворов с концентрациями аммиака ниже 12,0 моль/л, была подтверждена разными методами [23—27]. Установлено [22], что в зависимости от молярной концентрации аммиака ( $c_{\text{NH}_3}$ ) в растворах значения этих коэффициентов активности изменяются с высокими корреляционными коэффициентами ( $\rho$ )-в соответствии с уравнением

$$\lg y_i = A c_{\text{NH}_3} + B, \quad (12)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные величины, значения которых представлены в табл. 3. Следует отметить, что постоянные  $B$  для всех ионов (табл. 3) в пределах ошибки определения равны статистическим нулям. Таким образом при  $c_{\text{NH}_3} \rightarrow 0$  значения  $\lg y_i \rightarrow 0$  в соответствии с уравнением (12).

## Представление констант равновесия (13) уравнением (14) при температуре 25,0° С [14]

Соли фона	$\lg K^\circ$	$b$	Диапазон $I$	Число опытных значений $K$
$\text{LiNO}_3$	$9,228 \pm 0,006$	$0,168 \pm 0,005$	$0,1 \pm 6,0$	14
$\text{NaNO}_3$	$9,229 \pm 0,004$	$0,192 \pm 0,001$	$0,1 \pm 6,0$	14
$\text{KNO}_3$	$9,199 \pm 0,004$	$0,192 \pm 0,002$	$0,1 \pm 3,5$	9
$\text{LiClO}_4$	$9,245 \pm 0,003$	$0,210 \pm 0,001$	$0,1 \pm 4,0$	10
$\text{NaClO}_4$	$9,221 \pm 0,004$	$0,250 \pm 0,001$	$0,1 \pm 5,5$	13
$\text{NH}_4\text{ClO}_4$	$9,226 \pm 0,004$	$0,141 \pm 0,004$	$0,1 \pm 1,5$	5
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	$9,230 \pm 0,002$	$0,141 \pm 0,001$	$0,1 \pm 6,0$	14
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$9,38 \pm 0,01$	$0,138 \pm 0,003$	$0,3 \pm 6,0$	5
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$9,31 \pm 0,01$	$0,131 \pm 0,001$	$0,3 \pm 6,0$	5

Ряд тщательных pH-метрических исследований [14, 28—30] посвящен изучению равновесия



в водных растворах с постоянными ионными силами ( $I$ ), поддерживаемыми различными однотипными солями ( $\text{MA}_2$ ) и их смесями ( $\text{MA}_2 + \text{BX}$ ), при температуре 25,0° С. В этих исследованиях установлено, что значения констант ( $K$ ) равновесия (13) в растворах солей  $\text{MA}_2$  с корреляционным коэффициентом выше 0,999 укладываются в линейные соотношения типа:

$$\lg K = \lg K^\circ + bI, \quad (14)$$

где  $K^\circ$  — константы, стандартизованные растворами с нулевой ионной силой, а  $b$  — постоянные величины (табл. 4). Следует особо подчеркнуть, что в рамки соотношения (14) укладываются и данные, стандартизованные растворами сульфата и карбоната аммония, т.е. наиболее распространенных солей фона аммиачной гидрометаллургии, для которых вплоть до последнего времени [14] не были определены константы равновесия (13). К тому же справедливость равенства (14) с корреляционными коэффициентами 0,99 подтверждают результаты работ других исследователей [31, 32], однако не для всех солей (табл. 4) и в более узком диапазоне ионных сил. Результаты этих работ [31, 32] недавно были подвергнуты тщательному математическому анализу [14].

Значения констант равновесия (13) в растворах смесей солей  $\text{MA}_2 \rightarrow \text{BX}$  с постоянными ионными силами с корреляционным коэффициентом выше 0,99 укладываются на прямую, описываемую уравнением

$$\lg K_{(\text{MA}_2 \rightarrow \text{BX})} = \lg K_{(\text{MA}_2)} + \lambda_{\text{BX}} c_{\text{BX}}. \quad (15)$$

где  $K_{(\text{MA}_2 \rightarrow \text{BX})}$  и  $K_{(\text{MA}_2)}$  — константы в смешанных и однотипных солевых растворах,  $c_{\text{BX}}$  — молярные концентрации солей  $\text{BX}$  и  $\lambda_{\text{BX}}$  — постоянные величины [14, 30] (табл. 5). Привлекает внимание тот факт, что значения постоянных  $\lambda_{\text{BX}}$  могут быть вычислены по значениям констант  $b$  (табл. 4, 5), входящих в уравнение (14). Следовательно, постоянные  $\lambda_{\text{BX}}$  можно разделить на ионные составляющие и использовать аддитивность последних для предсказания значений  $K_{(\text{MA}_2 \rightarrow \text{BX})}$  в растворах смесей еще не изученных солей.

Анализ значений ионных составляющих констант  $\lambda_{\text{BX}}$  показывает (табл. 5), что для солей, представленных в табл. 4 и 5, катионные составляющие ниже анионных. Такой факт связан с тем, что реагентами равновесия (13) являются катионы, специфика

Представление констант равновесия (13) уравнением (15) при температуре 25,0° С [14]

Соли фона	Ионные силы	Число значений $K$	$\lambda_{\text{ВХ}}$	
			по уравнению (15)	из значений $b$
$\text{LiNO}_3 \rightarrow \text{NaClO}_4$	2,0; 5,0	16	$0,083 \pm 0,007$	$0,083 \pm 0,005$
$\text{Li}(\text{NO}_3 \rightarrow \text{ClO}_4)$	2,0; 4,0	14	$0,030 \pm 0,005$	$0,043 \pm 0,006$
$\text{Na}(\text{NO}_3 \rightarrow \text{ClO}_4)$	2,0; 3,0; 5,0	23	$0,052 \pm 0,005$	$0,057 \pm 0,005$
$(\text{Li} \rightarrow \text{Na})\text{NO}_3$	2,0; 4,0; 6,0	27	$0,028 \pm 0,003$	$0,026 \pm 0,004$
$(\text{Li} \rightarrow \text{NH}_4)\text{NO}_3$	2,0; 4,0; 6,0	27	$-0,024 \pm 0,003$	$-0,023 \pm 0,004$
$(\text{Li} \rightarrow \text{Na})\text{ClO}_4$	2,0; 4,0	14	$0,033 \pm 0,006$	$0,040 \pm 0,007$

поведения которых больше зависит от природы анионов солевой среды, чем от природы катионов.

Аддитивность ионных составляющих констант  $\lambda_{\text{ВХ}}$  не является неожиданным фактом. Влияние большого ряда солей щелочных и щелочно-земельных металлов на упругость паров аммиака представлена и проанализирована [33] в виде параметров действия индивидуальных ионов. Эти параметры были использованы для предсказания значений аналогичных функций неизученных ионов. Для предсказания использовали эмпирические закономерности, например

$$\Delta P = a + bz / r^2, \quad (17)$$

где  $\Delta P$  — относительные изменения упругости пара аммиака ионами с зарядом  $z$  и радиусом  $r$ , а  $a$  и  $b$  — постоянные, или

$$\Delta P = 0,20\Delta G_{\text{A}^{\pm}} - 49,5, \quad (18)$$

где  $\Delta G_{\text{A}^{\pm}}$  — свободные энергии гидратации анионов (в Дж/моль).

Интересно, что с помощью уравнения (18) было предсказано [33] и позже подтверждено экспериментально [13], что катионы типа  $\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3^+$  (en — этилендиамин) высаливают аммиак, а крупные анионы, такие, как пикрат-анионы,  $\text{HgI}_3^-$  и др., связывают молекулы аммиака в водно-солевых растворах.

Ионные составляющие использованы для расчетов констант Сеченова, характеризующих поведение аммиака в водных растворах солей щелочных металлов [34]. Правда, расчетные значения этих констант не всегда совпадали с величинами, найденными по опытным данным. Однако уравнение

$$K_s = 0,053z / r_{\text{A}^{\pm}} - 0,22,$$

где  $r_{\text{A}^{\pm}}$  — кристаллографические радиусы анионов  $\text{A}^{\pm}$  (в нм), неплохо передает значения констант высаливания аммиака ( $K_s$ ) анионами [13].

Судя по данным работ [30, 35, 36], протонизация аммиака в соответствии с уравнением реакции (13) протекает за счет отрицательности энталпийной составляющей свободной энергии Гиббса при небольшом вкладе уменьшения энтропии (табл. 6). Отрицательность энталпийной и энтропийной составляющих возрастает с увеличением ионной силы исследуемых растворов. Переход от солей лития к солям натрия немногого уменьшает величину энтропийного препятствия. Это препятствие как

Таблица 6

Изменения энталпии и энтропии при протонизации аммиака в водно-солевых растворах при температуре 25,0° С [30, 35, 36]

c <sub>солей</sub> моль/л	Среда					
	LiCl	LiNO <sub>3</sub>	LiClO <sub>4</sub>	NaCl	NaNO <sub>3</sub>	NaClO <sub>4</sub>
(−ΔH ± 0,3), кДж/моль						
0,50	53,0	53,7	53,1	53,0	53,2	53,2
1,00	53,8	54,0	54,0	54,0	54,2	54,3
2,00	55,6	56,7	56,2	55,9	56,2	56,4
3,00	57,2	58,4	58,5	57,8	58,3	58,9
4,00	59,0	60,4	—	59,8	60,2	60,7
5,00	60,9	62,5	—	61,8	62,2	—
(−ΔS ± 1,0), Дж/(моль · К)						
0,50	1,2	2,1	−0,3	0,5	−0,3	−0,3
1,00	2,0	1,7	0	1,2	1,0	0,7
2,00	7,9	7,1	3,3	4,6	4,0	3,3
3,00	10,0	9,7	6,1	8,3	7,4	5,4
4,00	14,3	13,1	—	11,4	10,4	7,4
5,00	16,2	16,8	—	14,7	13,4	—

у солей лития, так и у солей натрия увеличивается по ряду ионов: перхлорат < нитрат < хлорид. Однако указанные эффекты невелики с учетом того, что ошибки определения рассматриваемых изменений энтропии, равные ± σ, составляют ± 1 Дж/(моль · К).

Многие свойства водно-солевых растворов аммиака определяются значениями его коэффициентов активности. Последние заметно возрастают в растворах с концентрациями аммиака выше 1 моль/л [1, 13, 14, 37, 38]. В табл. 7 приведены недавно измеренные [37] электрохимическим методом с помощью стеклянного электрода и по экстракции в хлороформ молярные коэффициенты активности аммиака (вплоть до его концентрации 18 моль/л) при температуре 25,0° С в водных растворах нитрата аммония (2,0 моль/л), т.е. в солевой среде, наиболее часто применяемой при изучении равновесий аммиачного комплексообразования металлов. Значения этих коэффициентов активности использованы во многих наших работах [14, 37, 39—51] при исследовании процессов, выражаемых уравнением (1), в водных растворах с высоким содержанием аммиака.

Тщательные измерения давления паров аммиака ( $P_{\text{NH}_3}$ ) над водным раствором перхлората натрия (1,0 моль/л), содержащим менее 12 моль/л аммиака при температуре 25,0° С, привели к уравнению [38]

$$P_{\text{NH}_3} = 1,58 + 12,4c_{\text{NH}_3} - 1,66c_{\text{NH}_3}^2 + 0,937c_{\text{NH}_3}^3 - 0,119c_{\text{NH}_3}^4 + 0,00529c_{\text{NH}_3}^5.$$

Вплоть до концентраций аммиака 2 моль/л эта зависимость была практически линейной и приводила к константе Генри, равной 12,4. С учетом последней величины активность аммиака во всех исследованных растворах корректно передавало соотношение

$$a_{\text{NH}_3} = P_{\text{NH}_3} / 12,4.$$

В работе [52] в широкой области температур (32 – 345° С) была измерена упругость паров аммиака во всем диапазоне (0—100%) концентраций его водных растворов. Для этих условий определены коэффициенты активности аммиака, которые стандартизованы его 100%-ным состоянием (т.е. чистым жидким аммиаком).

Таблица 7

Молярные коэффициенты активности аммиака в 2,0 моль/л водно-аммиачных растворах нитрата аммония при температуре 25,0° С [37]

$c_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$y^*_{\text{NH}_3}$	$c_{\text{NH}_3}$ , моль/л	$y^*_{\text{NH}_3}$
1,0	$1,02 \pm 0,01$ (1,01)	16,0	$1,90 \pm 0,02$ (1,89)
2,0	$1,07 \pm 0,01$ (1,06)	12,0	$2,25 \pm 0,03$ (2,24)
4,0	$1,23 \pm 0,01$ (1,23)	14,0	$2,89 \pm 0,04$ —
6,0	$1,39 \pm 0,02$ (1,40)	16,0	$3,55 \pm 0,05$ —
8,0	$1,62 \pm 0,02$ (1,62)	18,0	$4,20 \pm 0,05$ (4,18)

\* В скобках приведены значения  $y$ , полученные по данным экстракции аммиака в хлороформ.

Проанализированы [53] зависимости значений стандартной энталпии сolvатации молекул аммиака от плотности заряда катионов и анионов в водных растворах хлоридов кальция, щелочных металлов, тетраметил- и тетраэтиламмония, а также галогенидов, нитрата и сульфата натрия. Эти зависимости для анионов и катионов криволинейны, что обусловлено существенными различиями в механизме гидратации разных ионов и в величине некулоновских вкладов (ковалентных, гидрофобных и водородных связей) в энергетику взаимодействий ионов с молекулами в рассматриваемых растворах.

### III. ОБРАЗОВАНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ВЫСОКИМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ АММИАКА

В образовании аммиачных комплексов металлов в водных растворах по уравнению реакции (1) участвуют ионы металла, молекулы аммиака, соединения состава  $M(\text{NH}_3)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{z+}$  и молекулы воды. Современные методы экспериментального изучения равновесий типа (1) с целью определения значений  $n$  и общих констант устойчивости ( $\beta_n$ ) образующихся комплексов основаны на измерении различных свойств соединений  $M(\text{H}_2\text{O})_N^{z+}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $M(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{z+}$  (методы центрального иона, лиганда и комплекса соответственно) [54]. Потенциометрия с электродами, обратимыми к  $M(\text{H}_2\text{O})_N^{z+}$ , полярография и растворимость солей, содержащих  $M^{2+}$ , являются наиболее распространенными разновидностями метода центрального иона. Экстракция (молекул аммиака), определение упругости паров аммиака над растворами и рН-метрия представляют разновидности метода лиганда. Электронная спектроскопия, ЯМР, термохимия и экстракция ионов  $M(\text{NH}_3)_n^{z+}$  являются методами комплекса.

Основной вклад в современную информацию [8—11] о составе и константах устойчивости комплексов  $M(\text{NH}_3)_n^{z+}$  внесли данные методов лиганда. Среди этих методов наиболее часто применяли рН-метрию. Обычно измеряли равновесные концентрации аммиака ( $[\text{NH}_3]$ ) в водных растворах с невысокими общими концентрациями металлов ( $c_{M^{2+}}$ ) при различных общих концентрациях аммиака ( $c_{\text{NH}_3}$ ) на фоне прак-

тически постоянных, высоких ( $\geq 0,1$  моль/л) концентраций солей аммония. Данные таких измерений использовали для расчета значений функций ( $n$ ) образования [1]. Расчеты последней вели по уравнению

$$\bar{n} = (c_{\text{NH}_3} - [\text{NH}_3]) / c_{\text{M}^{2+}}. \quad (19)$$

Однако уравнение (19) некорректно [55] для водно-солевых растворов с  $[\text{NH}_3] > 1,0$  моль/л. Еще Я. Бьеррум [1] показал, что значения  $\bar{n}$ , вычисленные для  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  по соотношению (19), занижены в растворах с высокими концентрациями амиака. Указанное занижение  $\bar{n}$  связано главным образом с высаливающим действием амиака на реагенты равновесия (1), с использованием экспериментальных значений активности амиака ( $a_{\text{NH}_3}$ ), а не его равновесных концентраций и с рядом менее существенных факторов [13]. Влияние всех перечисленных факторов формально может быть приписано непостоянству коэффициентов активности реагентов равновесия (1) в растворах с  $[\text{NH}_3] > 1,0$  моль/л. Следовательно, константы равновесия (1) даже для водных растворов с высокими и постоянными концентрациями солей аммония, но при  $[\text{NH}_3] > 1,0$  моль/л следует представлять только в термах активности, т.е. соотношением

$$\beta_n = \frac{[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{2+}] y_{\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{2+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^n}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+}] y_{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+}} [\text{NH}_3]^n y_{\text{NH}_3}^n}, \quad (20)$$

где  $y$  — молярные коэффициенты активности,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  — активность воды (обычно выражаемая в мольных долях).

Концентрации комплексов из соотношения (20) определяются уравнением

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{2+}] = \beta_n [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+}] [\text{NH}_3]^n y_{\text{NH}_3}^n a_{\text{H}_2\text{O}}^{-n}, \quad (21)$$

если сделано допущение, что отношение коэффициентов активности  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_N^{2+}$  и  $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{2+}$  равно единице и не меняется с увеличением  $[\text{NH}_3]$ . В первом приближении такое допущение справедливо, ибо заряды указанных ионов одинаковы, а их размеры весьма близки [56].

Сочетание уравнений (19) и (21) и небольшие преобразования дают равенство

$$\sum_n (\bar{n} - n) \beta_n [\text{NH}_3]^n y_{\text{NH}_3}^n a_{\text{H}_2\text{O}}^{-n} = 0, \quad (22)$$

решение которого открывает путь к значениям  $\bar{n}$  и  $\beta_n$ . Однако величины  $\bar{n}$  для точных расчетов  $n$  и  $\beta_n$  на основе равенства (22) должны быть скорректированы при их определении в растворах с  $[\text{NH}_3] > 1,0$  моль/л [55] на эффект непостоянного действия молекулярно-солевой среды. Я. Бьеррум пытался определить величину этого эффекта в термах поправки ( $\Delta \bar{n}$ ) к значениям функции  $\bar{n}$ , однако разброс значений  $\Delta \bar{n}$  в растворах с  $[\text{NH}_3] = 7 - 10$  моль/л, по его данным [1, с. 149], достигал 300%. Причины такого разброса недавно обсуждались [13, 14, 37]. Пренебрежение образованием амиачных комплексов бария [13], существованием ионов  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_3^+$  [47] и природой аниона солей при определении значений  $\Delta \bar{n}$  [20] привели Бьеррума к такому разбросу.

За последнее время в ряде работ определяли величины  $\Delta \bar{n}$  для 1—10 моль/л [13, 57, 58] и даже для 1—20 моль/л [14, 37, 43] амиачных растворов перхлората, хлорида или нитрата аммония с постоянными ионными силами, равными 1,0 и 2,0. Наиболее точно поправки ( $\Delta \bar{n}$ ) были определены по амиачным комплексам цинка(II) [37].

Таблица 8

Усредненные значения поправок ( $\Delta\bar{n}$ ) к функции Бьееррума для комплексов  $M(NH_3)_n^{2+}$  в водных растворах нитрата аммония (2,0 моль/л) с высокими концентрациями аммиака при 25,0° С [43]

$-pNH_3^*$	$\Delta\bar{n}$	$-pNH_3^*$	$\Delta\bar{n}$	$-pNH_3^*$	$\Delta\bar{n}$
0	0,05	0,75	0,77	1,50	1,70
0,25	0,22	1,00	1,06	1,75	2,12
0,50	0,50	1,25	1,38	2,00	2,50

Примечание. Усреднение проведено по данным об аммиачных комплексах цинка(II), меди(II) и серебра(I).

\*  $pNH_3 = -\lg([NH_3]_{NH_3} / a_{H_2O})$ , где  $a_{H_2O}$  в мол.д., а  $[NH_3]$  в моль/л.

Катионы цинка(II) полностью переходят в тетраэдрический координационно-насыщенный комплекс  $Zn(NH_3)_4^{2+}$  уже в 0,5 моль/л водных растворах аммиака [1]. Дальнейшее повышение концентрации аммиака в таких растворах вплоть до 20 моль/л влечет за собой понижение величин  $\bar{n}$  от 4,0 до 1,2—1,5 [14, 43]. С помощью выражения

$$\Delta\bar{n} = 4 - \bar{n} \quad (23)$$

для комплексов  $Zn(NH_3)_n^{2+}$  в растворах с  $[NH_3] = 1 - 20$  моль/л были получены (табл. 8) значения  $\Delta\bar{n}$  в наиболее широком диапазоне концентраций аммиака. Аналогичные величины  $\Delta\bar{n}$  были получены при изучении образования в концентрированных водно-солевых растворах аммиака аммиачных комплексов серебра(I) и меди(II) (с учетом образования ионов  $Ag(NH_3)_3^+$  и  $Cu(NH_3)_5^{2+}$  [37, 43]). Следует отметить, что найденные нами значения  $\Delta\bar{n}$  (табл. 8) весьма близки к полученным Я. Бьееррумом по поведению аммиачных комплексов меди(II).

Усредненные величины  $\Delta\bar{n}$  (табл. 8) были использованы для вычисления скорректированных ( $\bar{n}_{\text{корр}}$ ) значений бьееррумовской функции [13, 37, 47, 59]. Последние вычисляли по уравнению

$$\bar{n}_{\text{корр}} = \bar{n} + \Delta\bar{n}. \quad (24)$$

Скорректированные на значения  $\Delta\bar{n}$  функции Бьееррума были использованы для подстановки в уравнение (22) при изучении процессов образования аммиачных комплексов лития (табл. 9) [47, 51], магния, кальция и кадмия (табл. 10) [14, 37], а также таллия(I) [13, 54] и щелочно-земельных металлов (табл. 11) [59] в растворах с  $c_{NH_3} \leq 18$  моль/л. Эти исследования были проведены методом лиганда с использованием pH-метрии [14, 37, 47, 54] или экстракции аммиака в хлороформ [13, 47, 51, 59]. Некоторые из указанных комплексов были дополнительно изучены термохимическим методом [47, 51, 60], т.е. одним из методов комплекса. Состав и

Таблица 9

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости ( $\lg K_n$ ) аммиачных комплексов лития в водных растворах нитрата аммония (2,0 моль/л) при 25,0° С [47]

Метод изучения	Значения $-\lg K_n$ при $n$ , равных			
	1	2	3	4
pH-метрия	0,28 ± 0,05	0,76 ± 0,09	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,2
Экстракция	0,32 ± 0,08	0,8 ± 0,2	1,2 ± 0,3	1,6 ± 0,4
Термохимия	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	1,2 ± 0,3	1,5 ± 0,5

Таблица 10

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости ( $\lg K_n$ ) аммиачных комплексов магния, кальция и кадмия в водных растворах нитрата аммония (2,0 моль/л) при 25,0° С [14, 37]

M <sup>2+</sup>	Значения $\lg K_n$ при $n$ , равных					
	1	2	3	4	5	6
Mg <sup>2+</sup>	0,25 ± 0,01	-0,13 ± 0,01	-0,40 ± 0,02	0,66 ± 0,02	0,92 ± 0,03	-1,40 ± 0,09
Ca <sup>2+</sup>	-0,23 ± 0,02	0,61 ± 0,02	-0,87 ± 0,04	-1,02 ± 0,08	-1,49 ± 0,08	-1,80 ± 0,12
Cd <sup>2+*</sup>	2,68 ± 0,01	2,20 ± 0,01	1,47 ± 0,01	0,95 ± 0,02	-0,30 ± 0,03	-1,7 ± 0,1
	(2,69 ± 0,01)	(2,16 ± 0,02)	(1,49 ± 0,03)	(0,96 ± 0,04)	(-0,28 ± 0,18)	—

\* В скобках приведены значения  $\lg K_n$ , полученные по данным термохимического метода [60].

Таблица 11

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости аммиачных комплексов щелочно-земельных металлов в водных растворах перхлората аммония (1 моль/л) при 25,0° С [59]

Катион	$I$ , моль/л	Значения $-\lg K_n$ при $n$ , равных			
		1	2	3	4
Кальций(II)	0	-0,13 ± 0,02	0,26 ± 0,03	0,52 ± 0,03	0,77 ± 0,05
	0,50	-0,05 ± 0,02	0,33 ± 0,03	0,60 ± 0,4	0,85 ± 0,04
	1,0	0,03 ± 0,02	0,42 ± 0,03	0,69 ± 0,04	0,93 ± 0,05
	1,5	0,12 ± 0,02	0,49 ± 0,03	0,76 ± 0,04	1,0 ± 0,05
	2,0*	0,19	0,58	0,84	1,09
Стронций(II)	0	0,04 ± 0,03	0,42 ± 0,04	0,70 ± 0,04	—
	0,50	0,12 ± 0,02	0,50 ± 0,04	0,77 ± 0,04	—
	1,0	0,19 ± 0,03	0,58 ± 0,04	0,85 ± 0,03	—
	1,5	0,27 ± 0,03	0,65 ± 0,05	0,93 ± 0,03	—
Барий(II)	0	0,11 ± 0,03	0,50 ± 0,05	0,76 ± 0,05	—
	0,50	0,20 ± 0,04	0,58 ± 0,05	0,85 ± 0,05	—
	1,0	0,27 ± 0,03	0,66 ± 0,04	0,92 ± 0,04	—
	1,5	0,36 ± 0,03	0,74 ± 0,05	1,00 ± 0,05	—

\* По уравнению (26).

константы устойчивости рассчитывали по уравнению

$$\Delta\bar{H} = \sum_{n=0}^N \Delta H_n \alpha_n, \quad (25)$$

где  $\Delta\bar{H}$  — изменения энталпии в результате реакции (1),  $\Delta H_n$  — изменения энталпии при образовании комплекса  $M(NH_3)_n^{2+}$ , а  $\alpha_n$  — мольная доля последнего, т.е.

$$\alpha_n = \beta_n [M^{2+}] a_{NH_3}^n a_{H_2O}^{-n} / c_{M^{2+}}.$$

Метод лиганда с поправкой на  $\Delta\bar{H}$  и метод комплекса (термохимия) без поправок на эффект среды привели к одинаковым значениям констант устойчивости аммиачных комплексов лития (табл. 9), кадмия (табл. 10) и таллия(I) [54]. Этот факт и результаты ряда других исследований [13] показывают, что эффект среды для  $M(NH_3)_n^{2+}$ , как и для ацидокомплексов [54, 61], снижается при переходе от метода центрального иона к методу лиганда и методу комплекса.

Следует подчеркнуть, что в табл. 9—11 впервые обобщены корректные значения ступенчатых констант устойчивости ряда слабых, образующихся в растворах с высокими концентрациями аммиака комплексов. Интересно отметить, что значения всех ступенчатых констант устойчивости аммиачных комплексов кальция, стронция и бария (табл. 11) уменьшаются с повышением ионной силы ( $I$ ) растворов, поддерживаемой перхлоратом аммония, в соответствии с уравнением

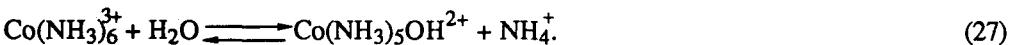
$$\lg K_n = \lg K_n^0 + AI, \quad (26)$$

где  $K_n^0$  — константы при  $I = 0$ ,  $A$  — постоянная, равная — 0,16 [37, 59].

Вычисленные с помощью уравнения (26) значения констант устойчивости комплексов  $Ca(NH_3)_n^{2+}$  с  $n = 1 \div 4$  совпадают с величинами, найденными для 2,0 моль/л растворов нитрата (табл. 10) и перхлората (табл. 11) аммония. Еще до появления работ [37, 59] по изучению стабильности аммиачных комплексов щелочно-земельных металлов было показано [13], что уравнение (26) справедливо и в случае аммиачных комплексов магния в 0—2,0 моль/л водных растворах нитрата аммония.

Важно, что уравнение (26) свидетельствует о снижении стабильности аммиачных комплексов щелочно-земельных металлов с ростом ионной силы растворов, в то время как для аммиачных комплексов других металлов [1, 28, 62—64] такая закономерность не обнаружена, за исключением аммиакатов таллия(I) [22], свинца(II) [65] и серебра(I) [1], для которых соотношение (26) применимо с отрицательными константами  $A$  (табл. 12).

В ряде работ [66—68] исследовано влияние концентрации аммиака на константу равновесия реакции гидролиза ( $K_r$ ) гексаамминкобальта(III) по уравнению



В явном виде молекулы аммиака не входят в равновесие (27). Однако установлено [66—68], что величина  $K_r$  в 1,0 моль/л водных растворах нитрата аммония снижается с увеличением концентрации аммиака ( $c_{NH_3} = 2 \div 14$  моль/л) при температуре 25,0° С в соответствии с уравнением

$$-\lg K_r = 1,32 + 0,070 (c_{NH_3} - 2,0), \quad (28)$$

которое справедливо с корреляционным коэффициентом 0,996. Это уравнение показывает, что при  $c_{NH_3} \leq 2,0$  моль/л аммиак заметно не влияет на равновесие (27), но

Таблица 12

Значения постоянных А и В уравнений (26) и (30) для водных растворов нитрата аммония ( $I$ , моль/л)

$M^{2+}$	$A$	Диапазон $I$ , моль/л	$B$	Диапазон температур, °C	Ссылки
$Ag^+$	-0,010	0,5—5,0	0,017	22—30	[1]
$Tl^+$	-0,065	0,1—4,0	0,004	15—45	[13]
$Mg^{2+}$	-0,16	0,5—2,0	—	25	[13]
$Ca^{2+}$	-0,16	0,5—1,5* <sup>1</sup>	—	25	[59]
$Sr^{2+}$	-0,16	0,5—1,5* <sup>1</sup>	—	25	[59]
$Ba^{2+}$	-0,16	0,5—1,5* <sup>1</sup>	—	25	[59]
$Zn^{2+}$	0,095	0,5—5,0	0,008	22—30	[1]
$Cd^{2+}$	0,070	0,5—5,0	0,008	22—30	[1]
$Cu^{2+}$	0,080	0,5—5,0	0,013	22—30	[1]
$Cu^{2+}$	0,080	1,0—6,0	0,013	10—40	[62]
$Cu^{2+}$	0,080	1,0—6,0	0,027	6,0—9,8	[62]
$Fe^{2+}$	0,060	2,0—6,0	0,045	15—55	[64]
$Mn^{2+}$	0,060	1,0—5,0	0,031	10—40	[63]
$Ni^{2+}$	0,061	0,5—5,0	0,0075	22—30	[1]
$Ni^{2+}$	—	5,0* <sup>2</sup>	0,0080	5—50	[72]
$Ni^{2+}$	—	5,0* <sup>2</sup>	0,0170	75—125	[72]
$Cu^{2+}$	0,080	1,0—4,0* <sup>3</sup>	0,014	5—50	[74]
$Cu^{2+}$	0,080	1,0—4,0* <sup>3</sup>	0,031	75—125	[74]
$Zn^{2+}$	0,10	1,0—4,0* <sup>3</sup>	0,075	5—50	[74]
$Zn^{2+}$	0,10	1,0—4,0* <sup>3</sup>	0,22	75—125	[74]
$Cd^{2+}$	0,072	1,0—4,0* <sup>3</sup>	0,078	5—50	[74]
$Cd^{2+}$	0,072	1,0—4,00* <sup>3</sup>	0,19	75—125	[74]

<sup>1</sup> Приведено значение  $I$  в растворах перхлората аммония.<sup>2</sup> То же в 5,0 моль/кг  $H_2O$  растворах нитрата аммония.<sup>3</sup> Значения  $I$  в моль/кг  $H_2O$  в растворах сульфата аммония.

Таблица 13

Данные о влиянии ионной силы, природы солей фона и температуры на равновесие (27) [67]

Соль фона	Ионная сила	$T, ^\circ C$	$-lgK_n$	Соль фона	Ионная сила	$T, ^\circ C$	$-lgK_n$
$NH_4NO_3$	0,25	25,0	1,18	$(NH_4)_2SO_4$	1,0	25,0	1,33
	0,50	25,0	1,25		2,0	25,0	1,65
	1,0	25,0	1,35		3,0	25,0	1,89
	2,0	25,0	1,69		4,0	25,0	2,50
	3,0	25,0	1,91		1,0	15,0	1,70
	4,0	25,0	2,12		1,0	35,0	0,98
	5,0	25,0	2,33	$NH_4NO_3$	1,0	15,0	1,68
	6,0	25,0	2,54		1,0	35,0	1,00

при  $c_{\text{NH}_3} > 2,0$  моль/л он уменьшает гидролиз гексаамминкобальта(III). Такой факт важен для аммиачной гидрометаллургии [4, 6], где гексаамминкобальт(III) высаливают аммиаком из водных растворов с целью отделения от никеля и меди.

Количественное объяснение уравнения (28) получено [66] при анализе влияния концентрации аммиака на молярные коэффициенты активности ионов  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$  и  $\text{NH}_4^+$ . Зависимость функции  $\lg(y_{\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}} y_{\text{NH}_4^+} / y_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}})$  от  $c_{\text{NH}_3}$  в пределах ошибок ее определения соответствует изменению  $K_r$  по уравнению (28).

Изменение концентрации фонового нитрата аммония от 0,25 до 6,0 моль/л понижает  $\lg K_r$  от -1,18 до -2,54 [67] (табл. 13). Замена нитрата аммония на сульфат заметно не меняет величину  $\lg K_r$ . На равновесие (27) существенно влияет изменение температуры (табл. 13).

Следует отметить, что влияние аммиака, определяемое соотношением (28), практически идентично для всех условий, указанных в табл. 13 [67].

#### IV. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

В справочной литературе [8—12] имеется много данных о составе и константах устойчивости аммиачных комплексов металлов в водных растворах. Значительная часть этой информации, а также сведения об изменениях энталпии и энтропии при образовании соединений состава  $\text{M}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{N-n}^{2+}$ , включена в таблицы критически отобранных, т.е. рекомендуемых величин [10, 11]. Однако при составлении этих таблиц было допущено значительное число ошибок. Например, по непонятной причине в число критически отобранных величин включено [10, с. 41] некорректное значение константы устойчивостиmonoаммиачного комплекса таллия(I), которая существенно изменяется [1, с. 183] с увеличением концентрации аммиака в 2,0 моль/л водном растворе нитрата аммония. В эти же таблицы помещены [10] ориентировочные величины констант устойчивости аммиачных комплексов лития [51], магния и кальция [37]. Неточные и значения изменений энталпии и энтропии при образовании комплексов  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ , включенные в критически отобранные величины [10].

К сожалению, отбор достоверной информации по термодинамике комплексообразования в растворах даже на основе детального анализа результатов современных оригинальных работ затруднен [69], так как подробности методик эксперимента и математического анализа опытных данных во многих публикациях не приведены.

В табл. 14 собраны наиболее корректные, на наш взгляд, современные значения ступенчатых термодинамических функций реакций образования аммиачных комплексов различных металлов. Ряд этих значений приведен в таблицах критически отобранных величин [10] и дополнительно проверен или впервые определен в наших новых работах [14, 28, 43—51, 70].

В литературе [71] четко сформулированы требования, предъявляемые к рекомендованным, предварительным, сомнительным и неверным значениям констант устойчивости комплексов, а также изменениям энталпии и энтропии в реакциях их образования, однако эти требования не выполнены для ряда систем, а иногда бессмысленны. Например, нельзя двумя различными методами, как указано в рекомендациях [71], определять точные значения изменений энталпии при комплексообразовании. Корректные величины этих функций можно вычислить только из данных термохимического метода. Указанное положение частично справедливо и для определения изменений энтропии при комплексообразовании. Иногда бессмысленно привлекать два метода для определения ступенчатых констант устойчивости комплексов, если ошибки определения по данным одного метода много ниже, чем по

Значения ступенчатых термодинамических функций при образовании аммиачных комплексов состава

 $M(NH_3)_n(H_2O)^{2+}_{N-n}$  в водных растворах нитрата аммония (2,0 моль/л) при 25,0° С [51, 70]

Катионы $M^{2+}$	Зна- че- ния $n$	$\lg K_n$	$-\Delta G_{rp}$ кДж/моль	$-\Delta H_{rp}$ кДж/моль	$-\Delta S_{rp}$ Дж/(моль · К)
Марганец(II)	1	0,96	5,48—0,06	5,2—0,2	-0,6—0,9
	2	0,52	2,26—0,06	4,8—0,3	8,5—1,2
	3	0,25	1,43—0,11	5,2—0,5	13—2
	4	-0,02	-0,11—0,06	5,0—0,7	17—3
	5	-0,30	-1,71—0,16	4,8—0,8	22—3
	6	(-0,7)*	(-4,0)*	(5,0)*	(30)*
Железо(II)	1	1,53	8,73 ± 0,10	8,1 ± 0,2	-2 ± 1
	2	0,98	5,58 ± 0,10	7,9 ± 0,5	8 ± 2
	3	0,56	3,2 ± 0,2	8,0 ± 0,7	16 ± 3
	4	0,19	1,1 ± 0,2	7,5 ± 0,8	22 ± 3
	5	-0,31	-1,8 ± 0,3	7 ± 1	30 ± 4
	6	(-0,7)*	(-4,0)*	(8,0)*	(40)*
Кобальт(II)	1	2,06 ± 0,02	12,3 ± 0,1	11,8 ± 0,2	-2 ± 1
	2	1,65 ± 0,02	9,4 ± 0,1	12,0 ± 0,2	9 ± 1
	3	1,10 ± 0,03	6,27 ± 0,2	11,9 ± 0,4	19 ± 2
	4	0,75 ± 0,05	4,28 ± 0,3	12,3 ± 0,6	27 ± 3
	5	0,22 ± 0,05	1,25 ± 0,3	11,8 ± 0,9	35 ± 4
	6	-0,6 ± 0,1	-3,4 ± 0,6	11 ± 2	48 ± 9
Никель(II)	1	2,81 ± 0,02	16,0 ± 0,1	15,9 ± 0,2	-0,3 ± 1,0
	2	2,27 ± 0,02	12,8 ± 0,1	15,0 ± 0,4	7 ± 2
	3	1,77 ± 0,02	10,1 ± 0,1	16,0 ± 0,5	20 ± 2
	4	1,27 ± 0,02	7,25 ± 0,1	15,5 ± 0,5	28 ± 2
	5	0,71 ± 0,03	4,05 ± 0,2	17,4 ± 0,7	41 ± 3
	6	0,15 ± 0,04	0,86 ± 0,2	17 ± 2	60 ± 7
Медь(II)	1	4,24 ± 0,02	24,2 ± 0,1	23,9 ± 0,2	-1 ± 1
	2	3,59 ± 0,02	20,4 ± 0,1	23,6 ± 0,2	17 ± 1
	3	2,97 ± 0,02	17,0 ± 0,2	22,8 ± 0,3	20 ± 2
	4	2,20 ± 0,15	12,5 ± 0,2	22,5 ± 0,3	33 ± 2
	5	-0,6 ± 0,1	-3,4 ± 0,6	16 ± 1	42 ± 9
	6				
Цинк(II)	1	2,4 ± 0,1	13,7 ± 0,6	12 ± 2	-6 ± 9
	2	2,5 ± 0,1	14,3 ± 0,6	13 ± 3	-4 ± 12
	3	2,6 ± 0,2	15 ± 1	16 ± 3	3 ± 13
	4	2,3 ± 0,2	13 ± 1	20 ± 3	24 ± 13
Кадмий(II)	1	2,72 ± 0,02	15,5 ± 0,1	14,6 ± 0,2	-3 ± 1
	2	2,18 ± 0,02	12,4 ± 0,1	14,0 ± 0,2	5 ± 1
	3	1,42 ± 0,02	8,1 ± 0,1	13,9 ± 0,4	19 ± 2
	4	0,96 ± 0,03	5,48 ± 0,2	14,5 ± 0,4	34 ± 2
	5	-0,36 ± 0,3	-2,05 ± 0,2	14,0 ± 0,9	54 ± 4
	6	-1,61 ± 0,6	-9,2 ± 3,0	18 ± 3	91 ± 20
Медь(I)	1	5,78 ± 0,04	33,0 ± 0,2	34 ± 1	3 ± 4
	2	4,80 ± 0,04	27,4 ± 0,2	35 ± 1	26 ± 4
	3	-1,3 ± 0,2	-7,4 ± 1,1	3 ± 2	35 ± 10
Серебро(I)	1	3,3 ± 0,1	18,8 ± 0,6	22 ± 2	11 ± 9
	2	3,90 ± 0,01	22,4 ± 0,06	35 ± 1	42 ± 5
	3	-1,48 ± 0,15	-8,5 ± 0,9	2 ± 2	35 ± 10

Таблица 14 (окончание)

Катионы $M^{2+}$	Зна- че- ния $n$	$\lg K_n$	$-\Delta G_n$ , кДж/моль	$-\Delta H_n$ , кДж/моль	$-\Delta S_n$ , Дж/(моль · К)
Литий(I)	1	$-0,28 \pm 0,05$	$-1,6 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$	$9 \pm 2$
	2	$-0,76 \pm 0,09$	$-4,2 \pm 0,5$	$1,1 \pm 0,4$	$18 \pm 3$
	3	$-1,1 \pm 0,1$	$-6,3 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,5$	$24 \pm 4$
	4	$-1,5 \pm 0,2$	$-8,4 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,6$	$32 \pm 5$
Ртуть(II)	1	$8,75 \pm 0,09$	$50,0 \pm 0,5$	$51 \pm 2$	$-3 \pm 8$
	2	$8,47 \pm 0,05$	$48,4 \pm 0,3$	$52 \pm 1$	$12 \pm 4$
	3	$1,0 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,6$	$8 \pm 1$	$8 \pm 5$
	4	$0,8 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,6$	$8 \pm 1$	$11 \pm 5$

\* Приведены экстраполированные значения.

данным всех других. Перечисленные выше и ряд других причин привели к уже указанным грубым ошибкам при отборе рекомендуемых значений термодинамических функций аммиачных комплексов [10]. На наш взгляд, при составлении табл. 14 число таких ошибок сведено к возможному минимуму. В табл. 14 включены почти все (кроме  $Pd^{2+}$  и  $Au^{3+}$ ) катионы, ступенчато образующие лабильные сравнительно устойчивые ( $\lg K_1 \geq 1,0$ ) аммиачные комплексы. Все эти комплексы образуются по уравнению (1) за счет отрицательности энталпийной составляющей свободной энергии Гиббса при отсутствии (на первой ступени координации) или с наличием энтропийного препятствия.

Значения ступенчатых изменений энталпии у комплексов  $M(NH_3)_n^{2+}$  (табл. 14) не зависят от величин  $n$ . Исключение составляют изменения энталпии при присоединении пятой молекулы аммиака к катиону меди(II), третьей и четвертой молекул аммиака к катиону ртути(II) и третьей молекулы аммиака к катионам серебра(I) и меди(I). Можно считать, что постоянство  $\Delta H_n$  для  $M(NH_3)_n^{2+}$  сохраняется в пределах характеристического координационного числа, которое для меди(II) равно четырем, а для ртути(II), меди(I) и серебра(I) равно двум.

Значения почти всех ступенчатых изменений энтропии (в пределах ошибок определения) для двухзарядных катионов (табл. 14) (кроме цинка) хорошо описываются соотношением

$$\Delta S_n = \Delta S_1 + a(n - 1), \quad (29)$$

где  $a$  — постоянная величина, лежащая в пределах 7—11, при выражении  $\Delta S_n$  в  $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ . Значения постоянной  $a$  нарастают по ряду катионов:  $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co \approx Ni < Cu \approx Cd$ , составляя 7, 9, 10 и 11 соответственно. С увеличением  $n$  у  $M(NH_3)_n^{2+}$  величина энтропийного препятствия нарастает (табл. 14). Все комплексы, приведенные в табл. 14 (кроме соединений цинка), характеризуются закономерным снижением  $\lg K_n$  с увеличением  $n$ . Это снижение для большинства систем близко к статистическому [1] с учетом, что  $N = 6$ .

Аномальной способностью к аммиачному комплексообразованию обладает катион цинка(II). Для него значения ступенчатых констант устойчивости в пределах ошибок определения одинаковы при  $n = 1 \div 4$  (табл. 14). По этой причине определение точных значений всех ступенчатых термодинамических функций практически невозможно.

Появились указания [60], что присоединение пятой молекулы аммиака к кадмию(II),

Таблица 15

Изменения энталпии ( $\Delta H_n$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta S_n$ , Дж/(моль·К)) при ступенчатом образовании комплексов  $M(NH_3)_n^{2+}$  в 5,0 моль/кг  $H_2O$  растворах нитрата аммония при  $100^\circ C$  [72, 73]

n	$-\Delta H_n$ при $M^{2+}$		$\Delta S_n$ при $M^{2+}$	
	Co	Ni	Co	Ni
1	$26 \pm 3$	$51 \pm 8$	$41 \pm 8$	$100 \pm 21$
2	$22 \pm 4$	$40 \pm 10$	$38 \pm 11$	$78 \pm 27$
3	$20 \pm 4$	$48 \pm 8$	$42 \pm 11$	$110 \pm 21$
4	$25 \pm 6$	$40 \pm 10$	$63 \pm 16$	$97 \pm 27$
5	$26 \pm 6$	$38 \pm 10$	$64 \pm 16$	—
Ср.	$24 \pm 3$	$44 \pm 8$		

в отличие от четырех первых молекул, протекает со значительно более отрицательным изменением энтропии. Однако это положение нуждается в проверке.

Надавно изучены процессы образования аммиачных комплексов меди(II) [46, 62], никеля(II) [72], кобальта(II) [73], цинка и кадмия [48, 74] в водных растворах в области температур от 5 до  $100-125^\circ C$ . Получены полуколичественные данные [75, 76] о стабильности аммиачных комплексов серебра(I) вплоть до температуры  $160^\circ C$  и никеля вплоть до температуры  $180^\circ C$ . Эти полтермические исследования аммиачного комплексообразования стандартизованы 2,0 моль/л [46, 62, 75, 76], 2,0 моль/кг  $H_2O$  [48] или 5,0 моль/кг  $H_2O$  [72, 73] водными растворами нитрата аммония. И лишь исследование аммиачных комплексов цинка, кадмия и меди(II) [74] выполнено в 0,33; 0,66; 1,0 и 1,33 моль/кг  $H_2O$  растворах сульфата аммония, т.е. при постоянных ионных силах 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и температурах 5— $125^\circ C$ .

Установлено, что в диапазоне температур 5— $125^\circ C$  зависимости  $\lg K_n$  от  $T^{-1}$  для аммиачных комплексов меди(II) [62], никеля(II) [72], кобальта(II) [73], цинка и кадмия [48] криволинейны. Следовательно, в этом диапазоне температур изменения энталпии при аммиачном комплексообразовании непостоянны. В табл. 15 приведены изменения энталпии и энтропии образования аммиачных комплексов кобальта(II) и никеля(II) в водно-солевых растворах при температуре  $100^\circ C$ . Ошибки определения термодинамических функций (табл. 15) велики, так как эти значения получены из температурной зависимости констант устойчивости [77]. Однако сопоставление цифрового материала (табл. 14 и 15) однозначно показывает, что повышение температуры влечет за собой увеличение отрицательности энталпийной составляющей энергии Гиббса для аммиачных комплексов кобальта(II) и никеля(II). Отрицательность энтропии с повышением температуры возрастает сильнее энталпийной составляющей. Отсюда повышение температуры уменьшает значения ступенчатых констант устойчивости комплексов  $M(NH_3)_n^{2+}$  и приводит к снижению n. Справедливость всех выводов о влиянии нагревания на образование аммиакатов меди(II) [46, 62], никеля(II) [72] и кобальта(II) [73] подтверждена на примерах образования аммиачных комплексов цинка и кадмия в растворах нитрата [48] и сульфата аммония [74].

Уравнение типа

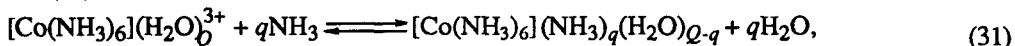
$$\lg K_n = \lg K_n^0 + AI + B(T - 298), \quad (30)$$

где  $K_n$  и  $K_n^0$  — ступенчатые константы устойчивости комплексов  $M(NH_3)_n^{2+}$  в растворах с ионными силами I и при  $I = 0$ ,  $T$  — температура, A и B — постоянные величины, использовано в большом числе работ (табл. 12) для характеристики влияния

концентрации солей аммония и температуры растворов на равновесие (1). Значение постоянной  $A$  обычно сохранялось вплоть до  $I \leq 6$ , постоянная  $B$  заметно не менялась в диапазоне температур 20—50° С. Значения постоянных  $A$  и  $B$  для комплексов разных металлов обобщены в табл. 12. Анализ этих постоянных показывает, что на их значения мало влияет переход от нитрата к перхлорату или сульфату аммония, а также от молярной к молярной концентрационной шкале. Во всех системах, данные о которых приведены в табл. 12, повышение температуры приводит к существенному увеличению значения постоянной  $B$ .

#### V. ВНЕШНЕСФЕРНЫЕ АММИАЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ

Первое исследование реакций образования внешнесферных аммиачных комплексов в водных растворах выполнено Ларссоном [78—80] на примере комплексов кобальта(III)



где  $q = 1, 2 \dots Q$ , а  $Q$  — предельное координационное число второй сферы кобальта(III). По увеличению растворимости перхлората гексаамминкобальта(III) в 1,0 моль/л водных растворах перхлората аммония, содержащих 0—3,5 моль/л аммиака, было показано образование внешнесферных аммиачных комплексов с  $q = 1$  и 2. Общие константы устойчивости этих комплексов при температуре 20° С равны  $0,24 \pm 0,05$  ( $q = 1$ ) и  $0,05$  ( $q = 2$ ). По данным электронной спектроскопии была определена [79] только величина  $K_1$ , равная  $0,3 \pm 0,2$  для водного раствора с ионной силой 0,1.

В дальнейшем равновесия типа (31) неоднократно изучали на примерах гексаамминовых, ацидопентаамминовых *трис*-этилендиаминовых и 2,2'-дипиридиловых комплексов кобальта(III) и хрома(III) [80—85]. Однако все эти исследования проводили только в разбавленных (обычно  $\leq 1,0$  моль/л) по аммиаку растворах и не учитывали гидролиз ацидопентаамминов. Малые эффекты внешнесферного взаимодействия позволяли вычислять константы образования только моноаммиачных комплексов и часто со значительными ошибками, которые уже подробно обсуждались выше [13].

Недавно была выполнена большая серия работ [13, 58, 86—91] по изучению реакций образования внешнесферных аммиачных комплексов кобальта(III), хрома(III) и платины(IV) в растворах с концентрациями аммиака, достигающими 10—12 моль/л. В этих исследованиях были использованы методы растворимости комплексных солей, рН-метрии, электронной спектроскопии и ЯМР. Часть данных о значениях логарифмов ступенчатых констант устойчивости внешнесферных аммиакатов металлов по результатам новых работ обобщена в табл. 16.

Цифровой материал (табл. 16) показывает, что опытные данные, полученные принципиально разными экспериментальными методами (растворимости, рН-метрии, электронной спектроскопии и ЯМР), приводят к практически одинаковым значениям ступенчатых констант устойчивости внешнесферных аммиачных комплексов кобальта(III), хрома(III) и платины(IV). К сожалению, комплексы этого типа с другими центральными катионами до сих пор не были предметом количественных исследований. Особый пробел, на наш взгляд, представляет отсутствие данных о внешнесферной координации аммиака родием(III), иридием(III и IV), рутением (II и III) и осмием(III) в водных растворах различных внутрисферных комплексов этих катионов.

Из значений ступенчатых констант устойчивости (табл. 16) можно заметить, что переход от гексаамминовых к *трис*-этилендиаминовым комплексам кобальта(III) и хрома(III) немного снижает стабильность внешнесферных аммиакатов. Аналогичный эффект наблюдается при замене внутрисферного катиона кобальта(III) на хром(III). Названные различия в значениях ступенчатых констант устойчивости, вероятно, связаны с изменением размеров координационных центров, т.е. внутренних сфер. Увеличение кристаллографических радиусов последних, по-видимому, приводит к снижению стабильности внешнесферных аммиакатов.

Таблица 16

Логарифмы ступенчатых констант устойчивости ( $K_q$ ) внешнесферных аммиачных комплексов в водных растворах с постоянными ионными силами ( $I$ ) при 25,0° С [91]

Внутренняя сфера	Значения $\lg K_q^{*1}$ при $q$ , равных				$I$ создана солью	Метод определения <sup>*2</sup>
	1	2	3	4		
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$0,95 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,01$	1,0 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	P
	$1,52 \pm 0,06$	$1,13 \pm 0,05$	$0,82 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,10$	2,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	P
$\text{Co}(\text{en})_3^{3+}$	$1,46 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,06$	$0,64 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,09$	2,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	pH
	$0,90 \pm 0,05$	$0,50 \pm 0,07$	$0,2 \pm 0,1$	—	1,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	СФ
	$1,4 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,02$	2,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{ЯМР}^{59}\text{Co}$
	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	—	2,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{ЯМР}^{59}\text{Co}$ <sup>*3</sup>
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$0,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	—	1,0 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	P
	$0,9 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	—	1,0 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	СФ
	$1,3 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	—	2,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	СФ
$\text{Cr}(\text{en})_3^{3+}$	$0,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	—	1,0 $\text{NH}_4\text{ClO}_4$	СФ
	$0,6 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	$0,1 \pm 0,1$	—	1,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	pH
	$1,2 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$	—	2,0 $\text{NH}_4\text{Cl}$	СФ
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^{3+}$	$1,2 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	—	—	1,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	P
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^{3+}$	$1,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	—	—	1,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	pH
$\text{Pt}(\text{en})_2(\text{enH})^{3+}$	$1,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,2$	—	—	1,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	P
	$0,9 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	—	—	1,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	СФ
	$0,95 \pm 0,09$	$0,52 \pm 0,15$	—	—	1,0 $\text{NH}_4\text{NO}_3$	pH

\*1 Для комплексов кобальта(III) и хрома(III) с учетом  $[\text{H}_2\text{O}]$  в равновесиях типа (31) приведены значения  $\lg K_q$  в молярной шкале, а для комплексов Pt — в шкале мольные доли.

\*2 P — растворимость, pH — pH-метрия, СФ — спектрофотометрия, ЯМР<sup>59</sup>Co — по химическому сдвигу <sup>59</sup>Co в спектрах ядерного резонанса.

\*3 Без учета зависимости химического сдвига <sup>59</sup>Co в  $\text{Co}(\text{en})_3(\text{H}_2\text{O})_Q^{3+}$  от концентрации аммиака в растворе.

Особо следует подчеркнуть, что ни гексааммин-, ни *трис*-(этилендиамин) платины(IV) в водных растворах не способны образовывать внешнесферные аммиачные комплексы. Введение аммиака в водные растворы этих соединений приводит в первую очередь к депротонизации одной из внутрисферных молекул аммиака или этилендиамина [86, 87]. Только образующиеся при этой депротонизации комплексные трехзарядные катионы  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^{3+}$  и  $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{enH})^{3+}$  образуют в растворах моно- и, вероятно, дивнешесферные аммиакаты. Формирование три- и тетравнешесферных

аммиачных комплексов платины(IV) в водных растворах, в отличие от комплексов кобальта(III), пока не зафиксировано.

Катионы  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^{3+}$  сильнее связывают молекулы аммиака, чем  $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{enH})^{3+}$  [91]. При этом следует подчеркнуть, что значения  $\lg K_q$  внешнесферных аммиакатов платины(IV) выше, чем внешнесферных аммиачных комплексов кобальта(III) и хрома(III). Следует подчеркнуть, что расчеты  $\lg K_q$  (табл. 16) для последних были проведены с учетом концентрации воды в молярной шкале, а не в мольных долях, как для остальных комплексов, рассматриваемых в настоящем обзоре и в основной части справочной литературы [8—12].

Следовательно, стабильность внешнесферных аммиакатов, данные о которых приведены в табл. 16, убывает в зависимости от природы центрального иона в следующем ряду: платина(IV) > кобальт(III) > хром(III). Возможно, что за более высокую прочность внешнесферных аммиакатов у  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{NH}_2^{3+}$  и  $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{enH})^{3+}$  ответственна асимметрия внутренней сферы. Однако, на наш взгляд, это положение нуждается в более тщательной проверке.

Весьма противоречивы современные данные о величинах изменений энталпии и энтропии при образовании внешнесферных аммиачных комплексов, а также о влиянии на значения  $\lg K_q$  величины ионной силы раствора. Судя по новых данным [13, 87], для моноаммиачных комплексов гексаамминкобальта(III) и катиона  $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{enH})^{3+}$  справедливо уравнение (26), в котором постоянная  $A$  равна 0,54 ( $I = 0,1 - 1,0$ ) и  $-0,10$  ( $I = 0,5 - 6,0$ ). Такие значения  $I$  поддерживаются перхлоратом и нитратом аммония.

## VI. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ АММИАЧНОЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ

Термодинамика реакций образования и диссоциации аммиачных комплексов металлов в водных растворах определяет специфику большинства технологических процессов аммиачной гидрометаллургии, т.е. выщелачивания, очистки, разделения и выделения металлов.

Небольшое число катионов способно образовывать лабильные и сравнительно устойчивые ( $\lg K_1 \geq 1,0$ ) аммиачные комплексы в водных растворах [92]. К числу таких катионов относятся цинк(II), медь(I и II), никель(II), кобальт(II), железо(II), марганец(II), кадмий(II), серебро(I), палладий(II) и ртуть(II) (см. табл. 14). Элементы, образующие эти катионы, занимают треугольник на развернутой форме периодической системы Д.И. Менделеева, в вершинах которого лежат марганец, медь и ртуть. Элементы, расположенные внутри этого треугольника, выщелачиваются в водно-солевые растворы аммиака.

Значительную часть производимого в настоящее время никеля и кобальта получают с помощью аммиачной гидрометаллургии, которую считают [93, 94] наиболее рациональным способом переработки окисленных никелевых руд, в виде которых сосредоточено около 85% мировых запасов никеля [95]. Известны методики получения по аммиачной гидрометаллургической технологии меди [96—99], марганца [100], цинка [101] и серебра [102, 103].

Одним из важнейших преимуществ аммиачной гидрометаллургии является высокая селективность извлечения меди, никеля, кобальта, цинка и кадмия относительно железа и пустой породы. Железо переходит в аммиачно-аммонийные растворы только при восстановительном выщелачивании в виде комплексов  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  [14]. В окислительных условиях, при которых обычно ведут аммиачное выщелачивание, последние разлагаются, образуя малорастворимый  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Однако легкость и полнота отделения цветных металлов от железа при их аммиачном выщелачивании влечет за собой низкое (50—70%) извлечение кобальта, которое наблюдается как при переработке сульфидного [104], так и окисленного [105]

рудного и вторичного сырья. Установлено [106], что кобальт при аммиачном выщелачивании сначала переходит в раствор, а затем сорбируется гидроксидом железа(III).

Способность аммиачных комплексов никеля(II) и кобальта(II) сорбироваться на гидроксидах железа(III) одинакова, однако потери кобальта за счет этой сорбции значительно больше потерь никеля. Основная причина таких различий связана с окислением сорбированного кобальта(II) до трехвалентного состояния и переходом в комплексы  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$  и  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ , которые сорбируются много сильнее аммиачных комплексов двухвалентного кобальта. Исследования сорбции кобальта [107—111] привели к разработке рационального способа отмыки кобальта, сорбированного гидроксидом железа(III) [112]. Эта отмыка значительно увеличивает выщелачивание кобальта в аммиачно-карбонатные растворы, т.е. решает одну из важнейших проблем аммиачной гидрометаллургии.

Противоречивые данные получены об оптимальном отношении концентраций  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  и температуре процессов автоклавного вскрытия руд и вторичных материалов, содержащих медь, кобальт и никель [93, 112—116]. Вероятно, изменение типа вскрываемого материала оказывает основное влияние на оптимизацию указанных выше факторов. Однако тщательные исследования и анализ данных на ЭВМ [112] позволили решить эту проблему аммиачной гидрометаллургии в применении к арсенид-арсенатным рудам меди, кобальта и никеля, увеличив перевод этих металлов из твердой фазы в раствор.

Дистилляцию аммиака и диоксида углерода [3, 112, 117, 118], осаждение сульфидов [3, 93, 96], экстракцию [7, 119—122], сорбцию [123—126] и электролиз [3, 93, 127] используют для разделения и выделения металлов из аммиачных растворов. За последние двадцать лет возможности аммиачной гидрометаллургии резко возросли за счет внедрения метода экстракции особенно в связи с синтезом ряда новых, специфических экстрагентов для меди, никеля, кобальта [121] и серебра [128], а также сочетания экстракции с действием электролиза [120]. Последний с использованием аммиачных комплексов открыл путь к получению высококачественных порошков меди, кобальта, никеля [129].

В нашей стране аммиачно-карбонатная схема успешно использовалась для переработки высокомагнезиальных окисленных руд Буруктальского месторождения [95]. Эта же схема применялась при переработке арсенид-арсенатных полиметаллических руд на комбинате "Тувакобальт" [115, 130], где получали коллективный карбонатный концентрат, содержащий медь, кобальт и никель. Комбинат "Тувакобальт" — единственное предприятие нашей страны, на котором в промышленном масштабе используют аммиачную гидрометаллургию. Слабая изученность процессов образования и разложения  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^{2+}$  до сих пор не позволяла использовать все возможности аммиачной гидрометаллургии. Работы авторов обзора и их сотр. [13, 14, 51, 62, 64, 72, 73, 112, 131—138], выполненные за последние годы, внесли определенный вклад в углубление понимания химии аммиачной гидрометаллургии и привели к обнаружению принципиально новых путей работы комбината "Тувакобальт".

Было показано [14], что мышьяк(V) можно отделить от кобальта в аммиачно-карбонатных растворах с помощью железа, имеющегося в руде. При этом надо проводить процесс выщелачивания сначала в восстановительной, а затем в окислительной среде. В восстановительной среде образуются комплексы  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ , которые в окислительной среде переходят в железо(III). Последние полностью осаждают арсенат-ионы. Этот оригинальный и простой способ глубокой очистки кобальта от мышьяка до сих пор не применялся. Кроме того, нашли способ получения [13] из дистиллярной жидкости комбината "Тувакобальт" оксалата гексаамминкобальта(III) в виде реагента марки "ч.д.а.". Разработаны методики синтеза различных солей кобальта и соединений мышьяка [112, 135, 136] на основе технологических растворов этого комбината. Показана возможность получения реактивных солей кобальта,

никеля и меди через их аммиакаты, минуя стадию выделения свободных металлов. В этом большая перспективность развития аммиачной гидрометаллургии.

Сочетание аммиачно-карбонатной дистилляции с сульфидным осаждением металлов открыло путь получения на комбинате "Тувакобальт" селективных медного, никелевого и кобальтового концентратов вместо их смеси [112]. При этом кобальт практически нацело отделялся от мышьяка, т.е. попутно решалась одна из важных проблем гидрометаллургии.

## VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальное определение констант устойчивости и других термодинамических функций аммиачных комплексов многих металлов в водных растворах затруднено или совсем невозможно из-за относительно слабого сродства катионов этих металлов к азотсодержащим лигандам и из-за их сравнительно высокой склонности к гидролизу [92]. Однако с рядом других азотсодержащих (N—L) и кислородсодержащих (O—L) лигандов эти катионы образуют удобные для изучения в водных растворах комплексные соединения. В качестве таких пар O—L и N—L лигандов, для которых определены константы устойчивости комплексов, были выбраны гликолят- и глицинат-, оксиацетат- и иминодиацетат-, малоат- и аспарагинат-, [(2-оксиэтил)амино]диацетат- и [(2-аминоэтил)амино]диацетат-, этилендиоксидацетат- и этилендиамин-N,N'-диацетат-ионы [8—12]. На основе линейных зависимостей разностей логарифмов первых констант устойчивости комплексов с N—L- и O—L-лигандами от логарифмов констант устойчивостиmonoаммиачных комплексов (в предположении одинаковой структуры сравниваемых соединений) были вычислены [92] значения констант образования большого ряда неизученных monoаммиакатов металлов (табл. 17). За последние годы для некоторых из этих комплексов величины  $\lg K_1$  были определены экспериментально [59, 63—65]. Сопоставление вычисленных и экспериментально определенных значений  $\lg K_1$  (табл. 17) свидетельствует об их хорошей сходимости. Предсказанные значения констант устойчивости monoаммиакатов представляют интерес для аммиачной гидрометаллургии, моделирования кислотно-основного поведения катионов металлов в водных растворах [139], а также для более глубокого понимания хелатного [140] и макроциклического [141] эффектов.

Анализ большого количества критически отобранных значений ступенчатых констант устойчивости аммиачных комплексов магния, марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в водных растворах с ионными силами 0—6,0 (по нитрату или сульфату аммония) в температурном диапазоне 5—55, а в ряде систем вплоть до 125° С, привел к эмпирическому уравнению [14]

$$\lg K_n^0 = (0,751 - 0,0611n)E_2 + 0,597n - 10,468 + aI - b(T - 298), \quad (32)$$

в котором  $n = 1/6$  (для  $\text{Cu}^{2+}$   $n = 1/4$ ), а  $E_2$  — вторые ионизационные потенциалы анализируемых металлов. Это уравнение позволяет вычислять значения ступенчатых констант устойчивости при любых указанных выше условиях, используя постоянные  $a$  и  $b$  из табл. 12. По вычисленным на основе уравнения (32) константам устойчивости получают надежную информацию о мольной доле комплексов  $\text{M}(\text{NH}_3)_n^{z+}$  для условий, в которых протекают процессы аммиачной гидрометаллургии [4, 6, 93].

Существует мнение [121, с. 7], что аммиачное вскрытие руд (по крайней мере содержащих медь, кобальт и никель) в ближайшее время станет одним из наиболее важных способов гидрометаллургии. Такое мнение, на наш взгляд, вряд ли оправдано, однако появление большого числа работ [143—151] с элементами значительной новизны подтверждает перспективность аммиачной гидрометаллургии для решения проблем переработки вторичного сырья и окисленных руд. К сожалению, в настоящее время уникальные возможности аммиачной гидрометаллургии используются в недостаточной

Предсказанные ( $\lg K_1^{\text{II}}$ ) [92] и опытные ( $\lg K_1^{\text{O}}$ ) значения констант устойчивости  $M(\text{NH}_3)^{2+}$  в водных растворах при температуре 25° С

$M^{2+}$	$\lg K_1^{\text{II}}$	$\lg K_1^{\text{O}}$	$M^{2+}$	$\lg K_1^{\text{II}}$
$\text{Ba}^{2+}$	-0,15	$-0,11 \pm 0,03$ [59]	$\text{Ga}^{3+}$	4,1
$\text{Cr}^{2+}$	1,51*	—	$\text{In}^{3+}$	4,0
$\text{Mn}^{2+}$	0,8	$0,84 \pm 0,01$ [63]	$\text{La}^{3+}$	0,2
$\text{Fe}^{2+}$	1,4	$1,40 \pm 0,02$ [64]	$\text{Lu}^{3+}$	0,7
$\text{Fe}^{3+}$	3,8	—	$\text{Sc}^{3+}$	0,7
$\text{Pb}^{2+}$	1,6	$1,66 \pm 0,03$ [65]	$\text{Y}^{3+}$	0,4
$\text{Bi}^{3+}$	5,0	—	$\text{UO}_2^{2+}$	2,0

\* Значение  $\lg K_1^{\text{II}}$  рассчитано по уравнению (32) [14].

степени, хотя 60% никеля получают в гидрометаллургии через аммиачные растворы [143].

Построение диаграмм "активность  $M^{2+}$  — pH", где  $M^{2+}$  — кобальт, никель, медь [152], марганец [153], железо [154], для водно-солевых растворов аммиака позволило глубже представить химизм многих процессов аммиачной гидрометаллургии и внести в нее ряд усовершенствований. Разделение металлов за счет появления двухфазности и растворов сульфата и карбоната аммония при их насыщении аммиаком, т.е. практически "экстракция без экстрагента" [150], выщелачивание металлов аммиаком в сульфитно-карбонатные растворы [149], расширенное использование процессов Карона [144] в сочетании с экстракцией [121, 148] и применение автоклавов [143] могут стать весьма перспективными направлениями будущего развития аммиачной гидрометаллургии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бьоррум Я. Образование амминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 308 с.
2. Caron M.H. // J. Metals. 1950. V. 188. № 1. P. 67.
3. Caron M.H. // Ibid. P. 91.
4. Смирнов В.И., Худяков И.Ф., Деев В.И. Извлечение кобальта из медных и никелевых руд и концентратов. М.: Металлургия, 1970. 256 с.
5. Валишко В.М., Кравчук К.Г. // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях / Под ред. Г.А. Крестова и др. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 3.
6. Борбат В.Ф., Лещ И.Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1976. 360 с.
7. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983. 480 с.
8. Sillen L.G., Martell A.E. Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chem. Soc., 1964. P. 754.
9. Höggfeldt E. Stability constants of metal-ion complexes. Oxford; New York; Toronto et al.: Pergamon Press, 1982. 330 p.
10. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. Inorganic complexes. N.Y.; L.: Plenum Press, 1976. V. 4. P. 257.
11. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. 1st Suppl. N.Y.; L.: Plenum Press, 1982. V. 5. P. 604.
12. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. V. 6. New York: Sec. Suppl. Plenum Publ. Corp., 1989. P. 662.

13. Ступко Т.В. Дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХНР АН СССР, 1990. 151 с.
14. Новиков Л.К. Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: ИХХМП СО АН СССР, 1991. 109 с.
15. Solubilities of inorganic and organic compounds / Ed. H.L. Silcock. Oxford: Pergamon Press, 1979. V. 3. Part 3.
16. Pitzer K.S. Activity coefficient in electrolyte solutions / Ed. R.M. Pytkowicz. Boca Raton, FL:CRC Press, 1979. V. 1. P. 209.
17. Pitzer K.S. // Rev. Mineral. 1987. V. 17. P. 97.
18. Clegg S.L., Brimblecombe P. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 7237.
19. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 183.
20. Ступко Т.В., Новиков Л.К., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. // Там же. С. 282.
21. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 3086.
22. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. О солях таллия(I) в водных растворах аммиака. М., 1991. 10 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 19.04.91 № 1703—1391.
23. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Координац. химия. 1989. Т. 13. С. 1467.
24. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 1764.
25. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 555.
26. Миронов В.Е., Исаев И.Д. // XII Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск, 1987. С. 9.
27. Козлова Е.Н., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. Влияние аммиака на растворимость солей гексаамминкобальта(III) и перхлоратов калия, рубидия и цезия в водных растворах. М., 1991. 6 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 19.04.91, № 1701—B91.
28. Новиков Л.К., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. Константы устойчивости аммиачных комплексов марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II) и палладия(II) в водных растворах. М., 1990. 25 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 01.08.90. № 4352—B90.
29. Новиков Л.К., Ступко Т.В. и др. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. С. 771.
30. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. и др. // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 295.
31. Maeda M., Nakagawa G., Biederman C. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87.
32. Szabo K., Nagipal I., Fabian I. // Talanta. 1983. V. 30. P. 801.
33. Исаев И.Д., Ступко Т.В., Шатъко М.А., Миронов В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 6. С. 22.
34. Maeda M., Hisada O., Ito K. // Denki Kagaku. 1987. V. 55. P. 778.
35. Maeda M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 1134.
36. Maeda M., Hayashi M., Tkeda S. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1987. V. 60. P. 2047.
37. Падар Т.Г., Новиков Л.К. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 6. С. 1514.
38. Horvath O., Stevenson K.L. // Inorg. Chem. 1989. V. 28. P. 2548.
39. Новиков Л.К., Дроздов С.В. и др. // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. С. 904.
40. Новиков Л.К., Ступко Т.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 983.
41. Исаев И.Д., Новиков Л.К., Ступко Т.В. и др. // I Всесоюз. конф. "Жидкофазные материалы". Тез. докл. Иваново. 1990. С. 51.
42. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В., Миронов В.Е. и др. // XIII Всес. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 290.
43. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Падар Т.Г. и др. // Там же. С. 288.
44. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. и др. // Там же. С. 297.
45. Троянова В.Г., Ступко Т.В., Дроздов С.В. и др. // Там же. С. 289.
46. Твердохлебов С.В., Троянова В.Г., Ступко Т.В. и др. // Там же. С. 279.
47. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. // Там же. С. 298.
48. Дроздов С.В., Новиков Л.К., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. // Там же. С. 293.
- 49, 50. Новиков Л.К., Падар Т.Г., Ступко Т.В. и др. // Там же. С. 283.
51. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. и др. Термодинамика образования аммиачных комплексов лития, меди(II), серебра(II) и ртути(II) в водных растворах. М., 1991. 10 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 18.04.91, № 1667—B91.
52. Rizvi S.N., Heidmann R.A. // J. Chem. Eng. Data. 1987. V. 32. P. 183.

53. Пророков В.Н., Арутюнян Г.Г., Крестов Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 10. С. 58.

54. Миронов В.Е., Федоров В.А., Исаев И.Д. // Успехи химии. 1991. Т. 6. С. 1144.

55. Миронов В.Е., Исаев И.Д., Пашков Г.Л. // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 17.

56. Optaki H. // Advances in solution chemistry. N.Y.; L: Plenum Press, 1980. Р. 67.

57. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. С. 2441.

58. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. Образование амиакатов *трис*-(этилендиамин)-кобальта(III) в водных растворах. Черкассы, 1986. 12 с. — Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. 16.04.86, № 489-хп-Деп.

59. Падар Т.Г., Ступко Т.В., Исаев И.Д. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 1626.

60. Фролов В.Ю. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ, 1988. 14 с.

61. Гордиенко Г.П. Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: СТИ, 1985. 166 с.

62. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 2034.

63. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В., Новиков Л.К. и др. // Там же. С. 2043.

64. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В., Новиков Л.К. и др. // Там же. С. 2039.

65. Исаев И.Д., Ступко Т.В., Козлови Е.Н. и др. Взаимодействие свинца(II) с амиаком в водных растворах нитрата аммония. М., 1991. 10 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 19.04.91, № 1705—B91.

66. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 2855.

67. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В., Миронов В.Е. и др. // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 290.

68. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В., Ступко Т.В. и др. // XVII Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Минск, 1990. С. 176.

69. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Константы устойчивости внешнесферных комплексов металлов в растворах. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1983. 366 с.

70. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Трофимова В.Г. и др. Термодинамика образования амиачных комплексов марганца(II), железа(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II) и кадмия(II) в водных растворах. М., 1991. 9 с. — Рукопись деп. в ВИНИТИ, 18.04.91, № 1608—B91.

71. Рекомендации Международного союза чистой и прикладной химии // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2723.

72. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В. и др. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 60. С. 2177.

73. Исаев И.Д., Твердохлебов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 3149.

74. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. и др. // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 291.

75. Kozlowska B., Letowski F., Niemiec J. // Roczn. Chem. 1969. V. 43. P. 1597.

76. Letowski F. // Ibid. 1970. V. 44. P. 1665.

77. Яцимирский К.Б. // Журн. неорган. химии. 1957. Т. 2. С. 491.

78. Larsson R. // Acta Chem. scand. 1957. V. 11. P. 1405.

79. Larsson R. // Ibid. 1958. V. 12. P. 708.

80. Миронов В.Е., Исаев И.Д. Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986. 312 с.

81. Миронов В.Е., Партман А.К. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1468.

82. Миронов В.Е., Шнурова Т.Е., Соловьев Ю.Б., Благовестов Н.К. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 25. С. 795.

83. Миронов В.Е., Шнурова Т.Е., Соловьев Ю.Б. // Там же. 1982. Т. 25. С. 382.

84. Исаев И.Д., Ступко Т.В. и др. // Там же. 1984. Т. 29. С. 1207.

85. Колобов Н.П., Миронов В.Е., Любомирова К.Н., Партман А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. С. 803.

86. Хон И.М. Дис. ... канд. хим. наук. Красноярск: СТИ, 1987. 198 с.

87. Хон И.М., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 4. С. 123.

88. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. Взаимодействие амиака с гексаамминкобальтом(III) в водных растворах. Черкассы. 1986. 12 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ, № 488-хп-86.

89. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Пашков Г.Л., Миронов В.Е. // IV Всесоюз. совещ. "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах": Тез. докл. Иваново, 1989. С. 88.

90. Ступко Т.В., Исаев И.Д., Миронов В.Е. // Координац. химия. 1990. Т. 16. С. 555.

91. Миронов В.Е., Пашков Г.Л., Ступко Т.В. и др. Ступенчатые константы устойчивости аммиачных комплексов кобальта(III), хрома(III) и платины(IV). М., 1991. 8 с. — Рукопись деп. в ВИНТИ, 19.04.91, № 1702—В91.

92. Mulla F., Marsicano F., Nakani B.S., Hancock R.D. // Inorg. Chem. 1985. V. 24. P. 3076.

93. Худяков И.В., Тихонов А.И., Деев В.И., Набойченко С.С. Металлургия меди, никеля и кобальта. М.: Металлургия, 1977. Т. 2. 264 с.

94. Мечев В.В., Гигантов Г.П., Мазурчук Э.Н. и др. Гидрометаллургия в процессах производства тяжелых цветных металлов. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1985. Вып. 3. 48 с.

95. Резванов Г.Ф., Клементьев М.В., Иванов Н.Ф. // Изв. СО АН СССР: Сер. хим. наук. 1985. Вып. 3. № 4. С. 14.

96. Набойченко С.И., Смирнов В.И. Гидрометаллургия меди. М.: Металлургия, 1974. 272 с.

97. Kuhn M.C., Arbiter N., Kling H. // CJMM Bull. 1974. February. P. 62.

98. Agers D.M. // 1st Annual Meeting Canadian Hydrometallurgist. CJMM: Proc. Ottawa: Mines Branch, 1971. P. 34.

99. Pearson D. // Reclamation Industries Review. 1972. July. P. 10.

100. Пыжов С.С., Бессер А.Д., Макарова С.Н. Получение цветных металлов из глубоководных конкреций за рубежом. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1985. Вып. 2. 66 с.

101. Набойченко С.С. Автоклавная переработка медно-цинковых концентратов. М.: Металлургия, 1989. 113 с.

102. Масленицкий И.Н., Чугаев П.В. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1972. 367 с.

103. Смирнов И.И., Шиврин Г.Н., Грейвер С.В., Иванов Л.В. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1982. № 4. С. 61.

104. Stuffer R., Lindsay S. // Carad. Min. and Met. Bull. 1967. № 6. P. 669.

105. Красковский Г.И., Лещ И.Ю. // Научные труды. Л.: Гипроникель. 1969. Т. 39—40. С. 53.

106. Соболь С.И. // Бюл. "Цветная металлургия". 1963. № 11. С. 26.

107. Osseo-Asare K. Hydrometallurgical process fundamentals / Ed. R.G. Bautista. N.Y.; L.: Plenum Press, 1984. P. 227.

108. Osseo-Asare K. Ammonia hydrometallurgy thermodynamics of dissolution and adsorption phenomena in oxide systems. Berkeley: Univ. California, 1975.

109. Osseo-Asare K., Fuerstennau D.W. // Intern. J. Miner. Process. 1980. V. 8. P. 117.

110. Osseo-Asare K., Fuerstennau D.W. // Ibid. 1979. V. 5. P. 85.

111. De Graaf J.E. // Hydrometallurgy. 1980. V. 5. P. 255.

112. Троянова В.Г. Дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: КИЦМ, 1992.

113. Моисеева В.Н., Баринов Н.С., Балицкий Л.А., Силина Л.Я. Извлечение ценных металлов из отработанных гетерогенных катализаторов: Обз. инф. М.: ЦНИИТЭнефтехим. Серия нефтехимия и нефтепереработка. 1988. № 5. 60 с.

114. Fopward F.A., Mackiv V.N. // J. Metal. 1955. V. 7. P. 457.

115. Резванов Г.Ф., Калетников Ю.И. и др. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1984. № 9. С. 32.

116. De Graaf J.E. // Hydrometallurgy. 1979. V. 5. P. 47.

117. Шиврин Г.Н., Смирнов И.И., Иванова Л.В., Ильчак И.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1984. № 1. С. 50.

118. Красковский Г.И., Лещ Ю.Н., Фрумина Л.М., Шнеерсон Я.М. // Цв. металлы. 1970. № 3. С. 32.

119. Букин В.И., Резник А.М., Васильченко С.В., Грант Н.А. Современное состояние и перспективы использования процессов экстракции при аммиачной переработке никель-кобальтсодержащего сырья. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1983. 58 с.

120. Kitalar V., Jana R.K., Pandey B.D. et al. // Trans. Indian Inst. Metals. 1987. V. 40. P. 64.

121. Шекилиев Ф.И. Дис. ... канд. хим. наук. Баку: Ин-т неорган. и физ. химии, 1986. 175 с.

122. Куняшева К.Х., Навтанович М.Д. Применение экстракционных процессов в гидрометаллургии кобальта. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1982. 46 с.

123. Слобцов Л.Е., Еханина Н.Д. // Цв. металлы. 1979. № 5. С. 23.

124. Слобцов Л.Е. // Цв. металлы. 1983. № 11. С. 11.

125. *Борбат В.Ф., Лещ И.Ю.* Применение гетерогенного ионного обмена в металлургии. М.: ЦНИИЭИЦМ, 1979. 44 с.

126. А.с. 616312 СССР // Б.И. 1978. № 27.

127. *Хейфец В.Д., Грань Т.В.* Электролиз никеля. М.: Металлургия. 1975. 333 с.

128. *Лыськова Е.И.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова. 1985. 118 с.

129. *Ткаченко Е.П., Иванова Н.Ф.* Автогенные и автоклавные процессы в медно-никелевом производстве. Л.: Гипроникель. 1987. С. 115.

130. *Доброхотов Г.Н.* Современные проблемы цветной металлургии. Л.: ЛТИ им. Г.В. Плеханова, 1975. С. 68.

131. *Исаев И.Д., Матвеев В.Д., Ступко Т.В., Гидалевич А.И.* // XVI Всесоюз. Чугаевское совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск. 1987. С. 92.

132. А.с. 1580820 СССР// Б.И. 1991.

133. *Новиков Л.К., Киприн Л.И., Исаев И.Д. и др.* // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. С. 799.

134. *Исаев И.Д., Троянова В.Г., Сапрунов В.П. и др.* // Регион. конф. Сибири и Дальнего Востока "Перспективы развития малотоннажной химии": Тез. докл. Красноярск, 1989. С. 16.

135. *Исаев И.Д., Гидалевич А.В., Стациенко И.В. и др.* // Там же. С. 17.

136. *Исаев И.Д., Троянова В.Г., Сапрунов В.П. и др.* // Там же. С. 18.

137. *Исаев И.Д., Пашков Г.Л. и др.* // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. С. 2688.

138. *Исаев И.Д., Пашков Д.Г., Дроздов С.В. и др.* // XIII Всесоюз. конф. по химии, термодинамике и калориметрии: Тез. докл. Красноярск, 1991. С. 277.

139. *Hancock R.D., Marsiano F.* // Inorg. Chem. 1980. V. 19. P. 2709.

140. *Hancock R.D., Marsicano F.* // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. P. 1096.

141. *Thom V.J., Boeyens J.C.A., McDeugall G.J., Hancock R.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3198.

142. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.

143. *Сапрунов В.П.* // Цв. металлы. 1988. № 12. С. 13.

144. *Van Put J.M., Bruijn W. de, Duyvesteyn W.P.C.* // Prod. and Process. Fine Part: Proc. Intern. Symp. Montreal; N.Y., 1988. P. 691.

145. *Jana R.K., Akerkar D.D.* // Hydrometallurgy. 1989. V. 22. P. 363.

146. А.с. 1486534 СССР // Б.И. 1989. № 22.

147. А.с. 1581762 СССР // Б.И. 1990. № 28.

148. *Paskov G.L., Isaev I.D., Mironov V.E.* // Intern. Solv. Estr. Conf. Kyoto, 1990. P. 213.

149. *Rokukawa Naganori* // J. Mining and Mater. Process. Inst. Japan. 1990. V. 106. P. 205.

150. *Ступко Т.В., Леонтьев В.М., Исаев И.Д. и др.* // I Всесоюз. конф. "Жидкофазные материалы": Тез. докл. Иваново, 1990. С. 182.

151. *Nathsarma Kailash C., Bhaskara Sarma Pervla V.R.* // Exzmetall. 1989. V. 42. P. 259.

152. *Osseo-Asara K., Fuerstenau D.W.* // Fundamental aspects of hydrometallurgical processes. Al. C.H. Symposium Series. 74 (173) / Eds T.M. Chapman et al. Institution of Mining and Metallurgy. 1978. P. 1.

153. *Osseo-Asara K.* // Trans. Inst. Min. Metall. C. 1981. V. 90. P. 152.

154. *Osseo-Asara K.* // Ibid. P. 159.

Институт химии и химико-металлургических процессов  
СО РАН

Дата поступления  
22.10.1991 г.

**THERMODYNAMICS OF FORMATION REACTIONS AND HYDROMETALLURGICAL  
APPLICATION OF AMMONIA COMPLEXES WITH METALLS IN AQUEOUS SOLUTIONS**

*Mironov V.E., Pashkov G.L., Stupko T.V.*

Critically selected values of individual ions' activity coefficients, step stability constants, enthalpy and entropy's variations under formation of metal ammonia complexes in aqueous-alt solutions of ammonia have been summarized and analyzed. The specific attention has been attracted to the nature of ammonia complexing in the solutions with high ammonia concentrations ( $\geq 1\text{ mol/l}$ ), which are of interest for the hydrometallurgy. Certain problems and perspectives of ammonia metals' complexing in hydrometallurgy have been discussed.

The bibliography includes 154 references.