

УДК 546.719-386:542.61

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,
В. Ф. ТРАВКИН, Л. П. АНТИМОНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГЕКСАГАЛОГЕНОРЕНАТОВ (IV) С ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФИНОКИСЬЮ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Экстракции рения (VII) из различных сред фосфорорганическими соединениями, в основном три-*n*-бутилфосфатом, посвящено большое число исследований (¹⁻⁴). В то же время развитие химии комплексных соединений рения приводит к необходимости изучения экстракции различных хлорокомплексов рения, из которых наиболее устойчивыми являются $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -комплексы (⁵). Ранее нами была изучена экстракция Re(IV) алифатическими аминами (⁶) и показано, что в процессе экстракции в органической фазе образуются комплексы общей формулы $(\text{Am})_2[\text{ReCl}_6]$, где Am — различные амины. Данная работа посвящена изучению взаимодействия гексагалогенокомплексов рения (IV) с одним из наиболее эффективных фосфорорганических экстрагентов — три-*n*-бутилфосфинокисью $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}$, синтезу соединений, образующихся при подобных взаимодействиях в экстракционных процессах, изучению свойств этих соединений, их строения и природы химической связи в них.

Опыты по экстракции проводились при комнатной температуре, объемы фаз при экстракции составляли 10 мл, соотношение объемов фаз было равно 1:1, время перемешивания — 15 мин. В качестве органической фазы использовались растворы три-*n*-бутилфосфинокиси (ТБФО) в четыреххлористом углероде. Водной фазой служили свежеприготовленные 0,002 *M* растворы $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{ReBr}_6]$ в соляной кислоте. Анализ водной фазы на содержание рения в случае $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -комплекса проводился тиомочевинным способом на фотоколориметре ФЭК-56. В случае $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ -комплексов анализ проводился на том же приборе по полосе поглощения иона $[\text{ReBr}_6]^{2-}$ в у.-ф. области электронного спектра поглощения.

При экстракции галогенокомплексов Re(IV) из водных растворов с различным содержанием соляной кислоты максимальное извлечение рения в органическую фазу наблюдается в области 3—4 *M* HCl (рис. 1). Подобное явление имеет место при экстракции ацидокомплексов платиновых металлов из кислых сред три-*n*-бутилфосфатом (⁷). Наличие максимума на кривой экстракции, вероятно, можно объяснить увеличением протонирования фосфорорганического экстрагента, который затем образует извлекаемые в органическую фазу ионные пары с комплексными анионами, содержащими рений. Уменьшение коэффициентов распределения рения D_{Re} при экстракции из солянокислых растворов с кислотностью, большей чем 4 *M* HCl, вызвано увеличением конкурирующего действия соляной кислоты.

Увеличение концентрации ТБФО в четыреххлористом углероде от 0,01 до 0,05 *M* приводит к росту коэффициента распределения рения при экстракции из 1 *M* HCl от 1,5 до 150, т. е. за одну операцию экстракции можно извлечь более 99% рения.

Природа внутрисферного лиганда оказывает существенное влияние на экстракцию галогенокомплексов рения (IV) растворами ТБФО в CCl_4 .

При переходе от хлор- к бром-лигандам во внутренней сфере комплексов $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ наблюдается рост коэффициентов распределения рения. Например, в точке экстремума в области $4 M \text{HCl}$ $D_{\text{Re}} = 8,5$ для хлорокомплексов, а в случае бромокомплексов $D_{\text{Re}} = 13,2$. На основании экстракционных данных нами была предпринята попытка определить состав комплексов, переходящих в органическую фазу при экстракции. Графический анализ зависимости $\lg D_{\text{Re}} - \lg [\text{ТБФО}]_{\text{своб}}$ приводит к соотношению $\text{ТБФО} : \text{Re} = 3 : 1$ в случае экстракции хлорокомплексов. С целью окончательного выяснения состава соединений, переходящих в органическую фазу при экстракции $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -комплексов три-*n*-бутилфосфиноксидом,

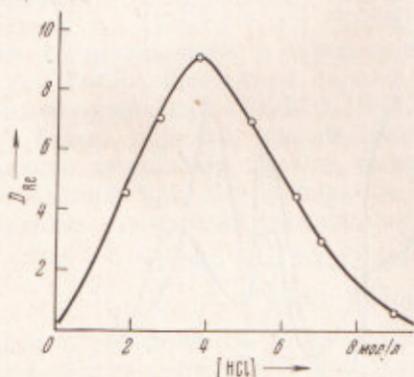


Рис. 1. Зависимость экстракции рения от кислотности водной фазы при экстракции $0,002 \text{ мол/л } (\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{ReCl}_6]$ растворами $0,01 \text{ мол/л ТБФО}$ в CCl_4

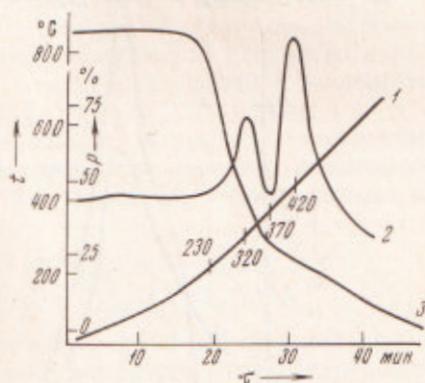


Рис. 2. Термогравитграмма $(\text{ТБФО})_3 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$: 1, 2 — нагревание, 3 — убыль веса. Навеска $20,3 \text{ мг}$

а также для изучения свойств, строения и природы химической связи в них, такие комплексы были выделены в индивидуальном состоянии.

Синтез соединения $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ проводился следующим образом: $0,5 \text{ г ТБФО}$ растворялись в 25 мл бензола , полученный раствор встряхивался в делительной воронке в течение $\sim 2 \text{ час.}$ с 30 мл насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ в $4 M \text{HCl}$. Соединение выделяется в виде третьей фазы, после отстаивания и отделения которой проводилась промывка небольшими количествами воды ($\text{pH } 2$) и бензола. Полученный продукт доводился до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Синтез соединения $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$ проводился таким же образом. Синтезированное соединение $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ представляет собой аморфное вещество светло-зеленого цвета, а $[\text{ТБФО}]_3 \cdot (\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$ — желто-коричневого цвета. Они хорошо растворяются в полярных органических растворителях (спирты, ацетон, хлороформ) и гораздо хуже в неполярных (бензол CCl_4 , гексан). Соединения устойчивы на воздухе вплоть до $230\text{--}240^\circ \text{C}$.

На рис. 2 для примера приведена термогравитграмма $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2 \cdot [\text{ReCl}_6]$. Распад соединения на воздухе начинается при 240° , сопровождается двумя сильными экзотермическими эффектами и протекает до полного удаления вещества. Первый экзотермический эффект с максимумом при 320° отвечает сгоранию органической части соединения (на убыль трех молекул ТБФО : расчет $63,4\%$; найдено по кривой убыли веса 65%). Второй экзотермический эффект с максимумом при 420° связан со сгоранием оставшихся продуктов распада, которые, по-видимому, представляют собой смесь хлоридов и оксихлоридов рения.

С целью исследования состояния синтезированных соединений в различных неводных растворителях была изучена их электропроводность (табл. 1). Рост диэлектрической проницаемости и сольватирующей способ-

ности растворителей в ряду

бутанол < этанол < метанол

приводит к увеличению электропроводности растворов соединений. Однако даже в метаноле соединение, по-видимому, не диссоциирует полностью на три сольватированных иона, поскольку величина электропроводности несколько ниже величины, характерной для электропроводности трехионных электролитов в метаноле. В неполярном растворителе — бензоле комплекс $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ вообще не является электролитом.

Электронные спектры органических фаз, полученных после экстракции $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{ReBr}_6]$ растворами ТБФО в хлороформе,

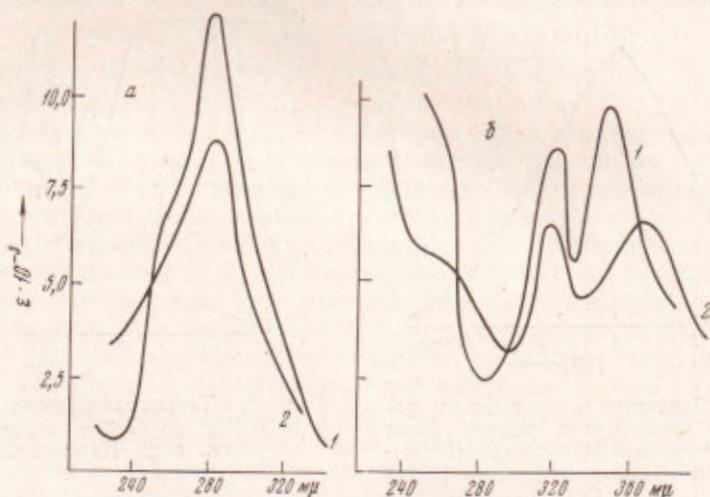


Рис. 3. Электронные спектры. а: 1 — 0,01 мол/л растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]$ в 1 М НСl и 2 — $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ в метаноле; б: 1 — 0,01 мол/л растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{ReBr}_6]$ в 1 М НСl и 2 — $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$ в метаноле

аналогичны спектрам растворов синтезированных нами соединений $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ и $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$, что является еще одним подтверждением образования при экстракции координационных соединений именно такого состава. У.-ф. спектры метанольных рас-

Таблица 1

Молекулярная электропроводность, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-моль}^{-1}$, соединений в различных разбавителях при $25 \pm 0,05^\circ \text{C}$

Растворитель	Разбавление, л/моль				Растворитель	Разбавление, л/моль			
	500	1000	2000	4000		500	1000	2000	4000
$(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$					$(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$				
Метанол	173	191	206	218	Метанол	213	234	258	273
Этанол	45,0	50,3	54,5	58,4	Этанол	58,6	62,5	66,5	69,8
Бутанол	8,9	11,0	12,5	13,6	Бутанол	15,2	17,5	20,4	21,8
Бензол	0,2	0,3	0,4	0,4					

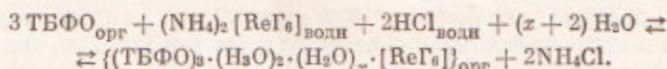
творов $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ содержат интенсивную полосу поглощения с максимумом при ~ 280 мк (рис. 3а), а в случае $(\text{ТБФО})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot [\text{ReBr}_6]$ — две полосы поглощения с максимумами при 325 и 350 мк (рис. 3б).

Положение этих полос поглощения, которые связаны с переносом заряда с молекулярных орбит, локализованных преимущественно на лиган-

дах, на молекулярные орбиты, локализованные преимущественно на атоме рения, находится в согласии с литературными данными [8-10]. Однако наблюдается некоторое снижение интенсивности полос поглощения, например, по сравнению с интенсивностью полос поглощения солянокислых растворов аммонийных гексагалогеноренатов (IV). По-видимому, это вызвано неполной диссоциацией соединений в метаноле, что согласуется с данными по измерению электропроводности растворов соединений в метаноле.

В и.к. спектрах синтезированных соединений наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний связи $P=O$ в длинноволновую область. Так например, если в свободном ТБФО имеется $\nu_{P=O}$ 1160 см^{-1} (по нашим измерениям), то в соединении $(\text{TБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ наблюдается $\nu_{P=O}$ 1105 см^{-1} , а в $(\text{TБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$ величина $\nu_{P=O}$ 1100 см^{-1} . Это свидетельствует о перераспределении электронной плотности в молекуле ТБФО, вызванном образованием химических связей в координационном соединении $(\text{TБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReG}_6]$.

Таким образом, проведенные исследования и анализ литературных данных позволяют сделать вывод, что равновесие реакции комплексообразования при экстракционном процессе может быть представлено следующим суммарным уравнением:



При переходе от Cl- к Br- лигандам во внутренней сфере гексагалогеноренатов (IV) наблюдается рост коэффициентов распределения рения. Количество воды в экстрагируемом координационном соединении зависит от кислотности водной фазы, концентрации рения, фосфинокиси. Отсутствие воды в выделенных соединениях $(\text{TБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReCl}_6]$ и $(\text{TБФО})_3(\text{H}_3\text{O})_2[\text{ReBr}_6]$, вероятно, связано с удалением последней при высушивании.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. C. Whitney, R. M. Diamond, J. Phys. Chem., 67, 209 (1963). ² A. S. Kertes, A. Beck, J. Chem. Soc., 1961, 5, 1921. ³ Ю. Б. Герлит, Б. Я. Спиваков, В сборн. Химические основы экстракционного метода разделения элементов, «Наука», 1966, стр. 118. ⁴ A. S. Kertes, A. Beck, J. Chem. Soc., 1961, 11, 5046. ⁵ A. A. Wolf, Quart. Rev., 15, 372 (1961). ⁶ К. А. Большаков, Н. М. Сяницын и др., ДАН, 181, 870 (1968). ⁷ A. T. Casey, E. Davies et al., Solvent Extraction Chemistry, North-Holland, Amsterdam, 1967, p. 327. ⁸ C. L. Rolfs, R. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 77, 4505 (1955). ⁹ V. W. Meloche, R. L. Martin, Anal. Chem., 28, 1671 (1956). ¹⁰ H. Müller, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 321, 124 (1963).