

УДК 542.61 + 546.94 + 546.131 + 547.241 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,  
Н. М. БОДНАРЬ, В. Ф. БОРБАТ, Т. П. СИНЕЩЕКОВА

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ Os(IV) и Os(VI) СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕД

В процессе хлорирования шламов, содержащих благородные металлы, образуются солянокислые растворы, в которых платиноиды присутствуют преимущественно в форме различных хлорокомплексов. Так как такие растворы используются в дальнейшем для извлечения благородных металлов<sup>(1)</sup>, то приобретает большой интерес изучение основных закономерностей экстракции хлорокомплексных соединений осмия. В литературе имеются сведения об экстракции  $[\text{OsHal}_6]^{2-}$ , где  $\text{Hal} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , и  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , аминами, фосфорорганическими (три-*n*-бутилфосфат, алкилфосфинокиси и др.) и кислородсодержащими экстрагентами<sup>(2-8)</sup>.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса экстракции бромидом тетрадодецилфосфония (ТДФБ) хлорокомплексов осмия —  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , которые могут присутствовать в технологических и анали-

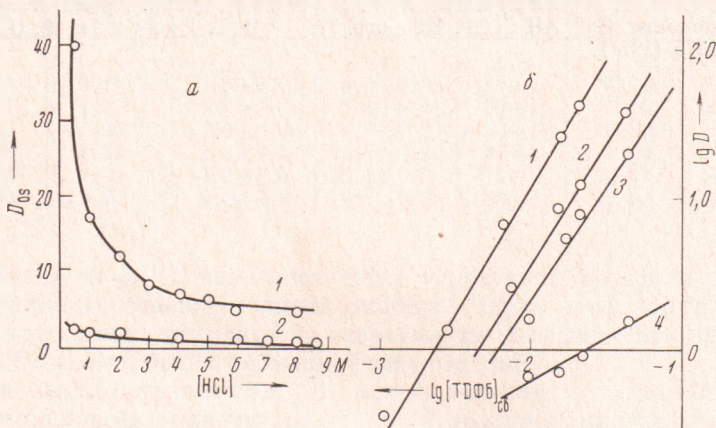


Рис. 1. Зависимость  $D$  осмия от концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе при экстракции 0,002  $M$  растворов  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  (1) и  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  (2) и 0,01  $M$  раствором ТДФБ в хлороформе (а) и от концентрации экстрагента (б) при экстракции 0,002  $M$   $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  из 4  $M$   $\text{HCl}$  (1) и 0,002  $M$   $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  из 0,5  $M$  (2), 2  $M$  (3) и 6  $M$   $\text{HCl}$  (4)

тических растворах. Целью работы было также изучение механизма процессов комплексообразования, получение сведений о составе, свойствах и строении координационных соединений, переходящих при экстракции в органическую фазу. В качестве экстрагента использовались растворы ТДФБ в хлороформе, водной фазой служили свежеприготовленные солянокислые растворы  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ , полученные по описанным в литературе методикам. Определение осмия в водной фазе проводилось колориметрически с тиомочевинной, содержание металла в органической фазе рассчитывалось по разности концентраций его в водной фазе до и после экстракции. Опыты проводились при комнатной температуре, отношение фаз составляло 1 : 1, время контакта — 3 мин.

С целью определения влияния концентрации соляной кислоты в водной фазе на извлечение  $\text{Os(IV)}$  и  $\text{Os(VI)}$  была проведена экстракция  $0,002M$  растворов  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$   $0,01M$  ТДФБ в хлороформе из  $0,5-8,5M$   $\text{HCl}$ . Из данных, представленных на рис. 1а, следует, что с ростом концентрации  $\text{HCl}$  коэффициент распределения осмия  $D$  падает, по-видимому, за счет конкурирующего действия кислоты на экстрагент. Установлено, что коэффициент распределения  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  в равных условиях экстракции значительно ниже по сравнению с  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ , степень извлечения которого при низких концентрациях  $\text{HCl}$  более 95 %.

Графическим методом в координатах  $\lg D - \lg [\text{ТДФБ}]_{\text{св}}$  по тангенсу угла наклона прямых были определены сольватные числа  $n$  для экстрагируемых комплексов осмия с ТДФБ (рис. 1б). Полученное для  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  значение  $\lg \alpha = 1,9$  позволяет предположить, что при экстракции в органической фазе образуется соединение с соотношением экстрагент:  $\text{Os} = 2:1$ , вероятно, состава  $(\text{ТДФ})_2[\text{OsCl}_6]$ . Для определения состава соединения, переходящего при экстракции в органическую фазу, был снят электронный спектр поглощения (э.с.п.) последней после извлечения  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  ТДФБ (рис. 2). Наличие в у.-ф. спектре органической фазы полос поглощения при  $\lambda_1$  342 мμ ( $\epsilon_1$  13000) и  $\lambda_2$  376 мμ ( $\epsilon_2$  10000), характерных для  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  комплекса ( $\lambda_1$  334 мμ,  $\epsilon_1$  7900,  $\lambda_2$  370 мμ,  $\epsilon_2$  7300) (<sup>9</sup>), свидетельствует о том, что в процессе экстракции  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  из растворов соляной кислоты внутренняя сфера комплекса не меняется. Небольшой сдвиг максимумов полос поглощения в длинноволновую область и увеличение их интенсивности по сравнению со спектром водной фазы обусловлено, очевидно, влиянием растворителя при переходе из водной в органическую фазу.

При определении сольватного числа в процессе экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ТДФБ было установлено, что значение  $n$  зависит от концентрации соляной кислоты и падает с увеличением содержания последней в водной фазе. Так, значение  $n$  составляет 1,8; 1,65 и 0,8 для 0,5; 2 и 6  $M$   $\text{HCl}$  соответственно. Это говорит о том, что в процессе экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  по мере роста концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе, вероятно, происходят дополнительные взаимодействия. Это подтверждается и данными у.-ф. спектроскопии. Так, если э.с.п. органической фазы после экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  (рис. 3а) из растворов низкой концентрации  $\text{HCl}$  ( $\sim 0,5 M$ ) соответствует у.-ф. спектру  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  в солянокислых растворах ( $\lambda_1$  270 мμ,  $\epsilon_1$  8300,  $\lambda_2$  350 мμ,  $\epsilon_2$  500), то с увеличением содержания  $\text{HCl}$  в водной фазе в у.-ф. спектре органических фаз наблюдаются существенные различия, выражающиеся в значительном повышении интенсивности полосы поглощения при 350 мμ. Этот факт свидетельствует об изменениях, происходящих во внутренней сфере комплекса  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , что, вероятно, связано с недостаточной устойчивостью молекул экстрагента, который, взаимодействуя с  $\text{Os(VI)}$ , по-видимому, может менять и валентное состояние осмия.

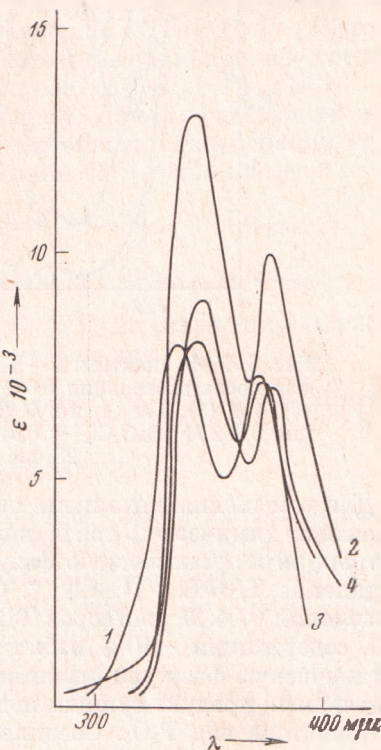


Рис. 2. У.-ф. спектры  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  в  $4 M$   $\text{HCl}$  (1), органической фазы после экстракции  $0,002 M$   $[\text{OsCl}_6]^{2-}$   $0,01 M$  ТДФБ из  $4 M$   $\text{HCl}$  (2), растворов  $(\text{ТДФ})_2[\text{OsCl}_6]$  в метаноле (3) и хлороформе (4)

Важно отметить, что аналогичные изменения наблюдаются и в спектрах равновесных водных фаз, в которых после отделения их от равновесных органических во времени продолжается процесс восстановления — интенсивность полосы поглощения при 350 мμ растет (рис. 3б). При этом отмечено, что экстракция осмия 0,01 М ТДФБ из выдержанных во времени водных фаз падает. Последнее свидетельствует об образовании в растворе новой, отличной от  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , химической форме осмия.

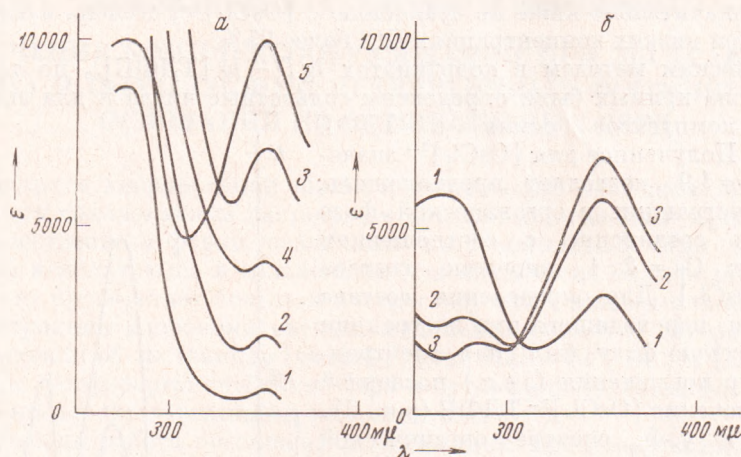


Рис. 3. У.-ф. спектры: а —  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в 2 М НСl (1), органических фаз после экстракции 0,002 М  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  0,01 М ТДФБ из 0,5 М (2), 4 М (3), 6 М (4) и 8 М (5) НСl; б — водной фазы после экстракции 0,002 М  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  0,01 М ТДФБ из 7 М НСl через 5 мин. (1), 23 час. (2) и 46 час. (3)

Для выяснения механизма экстракции и изучения строения, свойств и характера химической связи комплексных соединений, переходящих при экстракции в органическую фазу, нами было синтезировано и исследовано соединение ТДФБ с  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ . Синтез комплекса осуществлялся методом насыщения 0,05 М растворов ТДФБ в  $\text{CHCl}_3$  раствором  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в 1 М НСl, содержащим ~10% избытка соли по сравнению со стехиометрией. Органическую фазу упаривали на водяной бане для удаления хлороформа, полученный продукт сушили под вакуумом и доводили до постоянного веса в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Соединение, представляющее собой твердое стеклообразное вещество темно-желтого цвета, хорошо растворимо в метаноле, хлороформе, хлористом метиле, бензоле. Элементарный химический анализ комплекса дал следующие результаты:

Найдено, %: Os 10,52; P 3,48; Cl 10,62; C 65,23; H 11,08  
 $\{(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{P}\}_2[\text{OsCl}_6]$ . Вычислено, %: Os 10,50; P 3,42; Cl 11,70; C 63,40; H 11,00

Данные термогравиметрии говорят о том, что  $(\text{ТДФ})_2[\text{OsCl}_6]$  устойчиво при нагревании на воздухе вплоть до температуры ~320° С. У.-ф. спектры

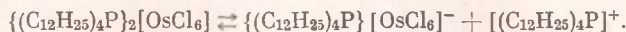
Таблица 1  
 Молекулярная электропроводность  
 $(\text{ТДФ})_2[\text{OsCl}_6]$  при 25° С в  $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{мол}^{-1}$

Растворитель	Разведение		
	500	1000	2000
Метанол	100	125	150
Хлористый метилен	7,6	9,7	13,2
Хлороформ	0,18	0,19	0,20
Бензол	0,1	0,1	0,1

поглощения синтезированного соединения в метаноле и хлороформе, представленные на рис. 2, имеют полосы поглощения, соответствующие иону  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ .

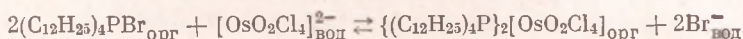
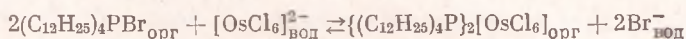
С целью изучения состояния соединения в неводных растворителях была измерена его электропроводность в метаноле, хлористом метиле, хлороформе и бензоле. Полученные данные, приведенные в табл. 1, указывают на то, что

электропроводность комплекса в метаноле близка к величине, характерной для электропроводности двухионных электролитов. Диссоциация  $(\text{TДФ})_2[\text{OsCl}_6]$  вероятно, может быть представлено следующим уравнением:



В неполярном разбавителе-бензоле соединение не диссоциирует, а измерения молекулярного веса криоскопическим методом в бензоле показали, что оно ассоциировано.

Таким образом, изучена экстракция  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  из солянокислых сред тетрадодецилфосфонийбромидом. Установлено, что независимо от природы хлорокомплекса осмия коэффициент его падает с ростом концентрации соляной кислоты в водной фазе, причем обнаружена более высокая экстрагируемость  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  по сравнению с  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Синтезировано и выделено в индивидуальном состоянии координационное соединение  $\text{Os}(\text{IV})$  с тетрадодецилфосфонием состава  $\{(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{P}\}_2(\text{OsCl}_6)$ . Совокупность полученных данных позволяет предположить следующий механизм экстракции  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  в исследуемом интервале концентраций  $\text{HCl}$  и  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  для области с низким содержанием ее в водной фазе:



Решение вопроса о механизме экстракции  $\text{Os}(\text{VI})$  из сильноокислых растворов требует проведения дополнительных исследований.

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

Поступило  
29 XII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Долгих, П. И. Бобиков и др., В сборн. Технический прогресс на Норильском горно-металлургическом комбинате им. А. П. Завенягина, М., 1965, стр. 275.
- <sup>2</sup> Н. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 4, 826 (1969). <sup>3</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ДАН, 188, 628 (1969). <sup>4</sup> Н. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 3, 557 (1969). <sup>5</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ДАН, 206, 874 (1972). <sup>6</sup> Н. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 3, 573 (1969). <sup>7</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., Уч. зап. Московск. инст. тонкой хим. технологии, им. М. В. Ломоносова, 1, 134 (1970). <sup>8</sup> Н. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 4, 839 (1969). <sup>9</sup> С. К. Jorgensen, Molec. phys., 2, 309 (1959).