

УДК 546.94:547.233

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ,
Н. М. СИНЦЫН, В. Ф. ТРАВКИН, Г. Л. ПЛОТИНСКИЙ

ЭКСТРАКЦИЯ ГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗООСМИЯ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Известно большое число работ, посвященных исследованию экстракции нитрозокомплексов рутения различными классами реагентов — аминами (1), солями четвертичных аммониевых оснований (2), фосфорсодержащими соединениями (3). В то же время химия нитрозокомплексов осмия в экстракционных процессах вообще не изучена, тогда как выяснение вопроса о возможности экстракционного извлечения и разделения ближайших аналогов — осмия и рутения именно в форме нитрозокомплексов представляет научный и практический интерес. Ранее изучалась экстракция осмия различными реагентами в основном из растворов, в которых он находился в форме комплексов — $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, $[\text{OsBr}_6]^{2-}$, а также $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (4–6). Данное исследование посвящено изучению процесса экстракции осмия в форме комплексов $[\text{OsNOX}_5]^{2-}$ алифатическими аминами. Рассмотрено влияние концентрации кислоты в водной фазе на экстракцию нитрозоосмия, природы внутрисферных лигандов в комплексах $[\text{OsNOX}_5]^{2-}$, где X — это Cl, Br или J, а также природы амина в органической фазе.

В опытах по экстракции в качестве органической фазы использовались растворы три-*n*-октиламина (ТОА) — $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$; ди-*n*-октиламина

Таблица 1

Коэффициенты распределения осмия при экстракции 0,01 *M* $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ из 1 *M* HCl аминами в зависимости от концентрации и природы амина

Концентрация экстрагента, мол/л	ТОА	ДОА	Применен 1М-Т
0,02	5,3	1,2	1,1
0,03	9,3	3,7	1,9
0,04	17	10	3,1
0,05	26	20	3,8
0,08	35	29	—

Таблица 2

Коэффициенты распределения осмия при экстракции 0,002 *M* $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ из 1 *M* HCl третичными аминами в зависимости от длины углеводородной цепи в радикалах

Концентрация экстрагента, мол/л	ТГА	ТОА	ТДДА
0,02	12,7	21,8	15,1
0,03	17,4	31,8	19,1
0,04	21,6	37,4	22,8

(ДОА) — $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$; три-*n*-гексиламина (ТГА) — $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{N}$; три-*n*-додециламина (ТДДА) — $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}$ и триалкилметиламина (применен — 1М-Т, молекулярный вес 320) — $(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3) \cdot \text{CNH}_2$ в бензоле.

В качестве водной фазы использовались свежеприготовленные растворы $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$, где X — это Cl, Br или J. В случае использования 0,01 *M* растворов концентрация осмия в водной фазе до и после экстракции определялась на фотоколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 3, ошибка измерений не превышала 3%. Синтез $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOBr}_5]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOJ}_5]$, меченных ^{191}Os , проводился по той же методике, что и синтез солей, не содержащих радиоактивный изотоп осмия. Он включал в себя следующие операции: хлорирование смеси металлического осмия, содержащего изотоп ^{191}Os , с хлористым натрием,

нитрозирование полученной соли $\text{Na}_2[\text{OsCl}_5]$ с помощью NaNO_2 , выделение комплекса — $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Далее проводились операции, описанные нами в работе (7): обработка нитрокомплекса галогеноводородной кислотой и выделение из раствора пентагалогенкомплекса нитрозоосмия при добавлении насыщенного раствора соответствующего галогенида аммония. Экстракция проводилась при комнатной температуре, время контакта фаз — 15 мин., соотношение объемов водной и органической фаз было равным 1:1.

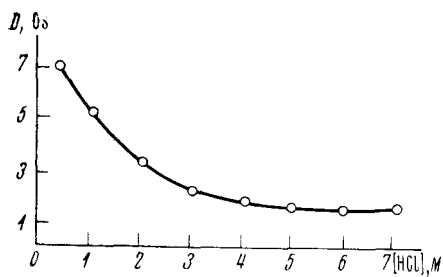


Рис. 1

Рис. 1. Влияние концентрации HCl на экстракцию $0,01 \text{ M}$ $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ $0,02 \text{ M}$ раствором TOA в бензоле

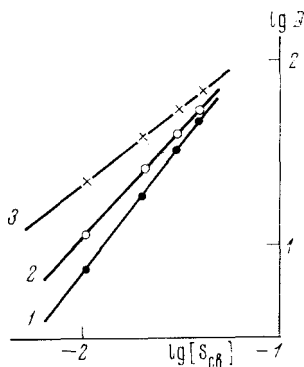


Рис. 2

Рис. 2. Влияние природы ацидолиганда на экстракцию $0,002 \text{ M}$ растворов $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ (1); $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOBr}_5]$ (2) и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOJ}_5]$ (3) в 1 M HCl растворами TOA в бензоле

Известно, что при переходе от первичных к вторичным и далее третичным аминам экстракция из кислых сред металлсодержащих комплексов анионов растет (8). Подобная зависимость наблюдалась нами и при экстракции $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ -комплексов (табл. 1).

При сравнении экстракционной способности третичных аминов с различной длиной углеводородной цепи алкильных радикалов ($\text{C}_6 - \text{C}_8 - \text{C}_{12}$) было установлено, что лучшим экстрагентом является три-*n*-октиламин (табл. 2)

Из рассмотрения полученных данных (табл. 1 и 2) видно, что при увеличении концентрации осмия в водной фазе экстракция его падает. Этот факт может быть обусловлен явлениями ассоциации экстрагируемых комплексов нитрозоосмия.

Увеличение кислотности водной фазы приводит к росту конкуренции HCl за экстрагент и, как следствие этого, подавлению экстракции нитрозоосмия (рис. 1). Подобный характер зависимости коэффициентов распределения от кислотности водной фазы имеет место и при экстракции аминами галогенокомплексов многих металлов, в том числе ближайшего аналога осмия — рутения.

Рост склонности к сольватации в органической фазе и уменьшение гидратации в водной, который имеет место при переходе от хлоро- к бром- и далее иодо-комплексам нитрозоосмия, приводит к росту извлечения осмия в органическую фазу в этой последовательности при экстракции три-*n*-октиламином (рис. 2). Величина сольватного числа, определенная по экстракционным данным, оказалась равной $\sim 1,3$ для экстракции $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$, $\sim 1,1$ — для комплекса $[\text{OsNOBr}_5]^{2-}$ и $\sim 0,8$ — для $[\text{OsNOJ}_5]^{2-}$. Однако представлялось маловероятным, что подобные значения сольватных чисел могут характеризовать истинный состав экстрагируемых комплексов в органической фазе.

Электронный спектр в видимой области органической фазы, полученной после экстракции 0,01 M $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ в 1 M HCl раствором 0,06 M TOA в бензоле (рис. 3) содержит две полосы поглощения с максимумами при ~ 460 и 565 нм. В электронном спектре соединения $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{OsNOCl}_5]$ в 1 M HCl наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 446 нм ($\epsilon \sim 51$) и 556 нм ($\epsilon \sim 40$). Следовательно, положение полос поглощения в электронном спектре органической фазы является характерным для комплекса $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$. Это позволяет предположить, что процесс экстракции не связан с разрушением внутренней сферы комплекса нитрозоосмия.

Для установления истинного состава соединений, переходящих в органическую фазу при экстракции, было выделено из органической фазы в индивидуальном состоянии соединение нитрозоосмия с TOA — $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \cdot \text{NH}_2[\text{OsNOCl}_5]$. Оно представляет собой вязкий смолообразный продукт, хорошо растворимый в органических растворителях (9). В полярных органических растворителях комплекс $(\text{TOAN})_2 \cdot [\text{OsNOCl}_5]$ диссоциирует на сольватированные ионы: например, молекулярная

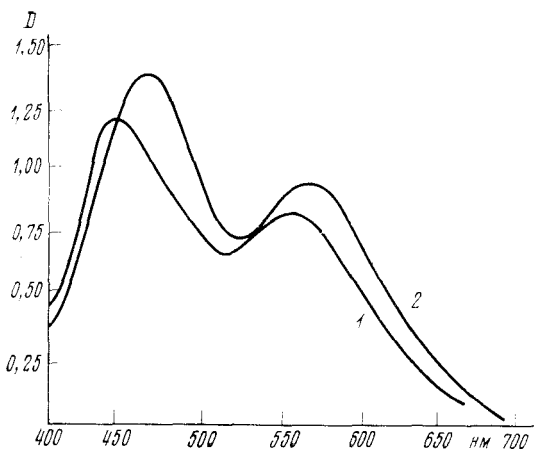
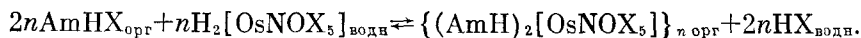


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 0,01 M раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{OsNOCl}_5]$ в 1 M HCl (1) и органической фазы, полученной после экстракции 0,06 M раствором TOA в бензоле (2) ($l=2$ см)

электропроводность соединения при 25° в метаноле $\mu=134 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-моль}^{-1}$ (разбавление $V=1000$ л/моль). В неполярных растворителях типа бензола $(\text{TOAN})_2[\text{OsNOCl}_5]$ не диссоциирует и образует межмолекулярные ассоциаты. Для 0,04 M раствора соединения в бензоле значение средней степени полимеризации $n=1,8$.

В и.-к. спектре $(\text{TOAN})_2[\text{OsNOCl}_5]$ наблюдается интенсивная полоса поглощения $\nu_{\text{NO}}=1819 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к валентным колебаниям NO-группы (10). Кроме того, имеется широкая полоса поглощения с максимумом при $\sim 3030 \text{ см}^{-1}$, отнесенная нами к валентным колебаниям связи NH, возмущенной водородной связью. В электронном спектре в видимой области для растворов синтезированных соединений в бензоле содержатся полосы поглощения, характерные для комплекса $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ и практически совпадающие со спектром органической фазы после экстракции

Таким образом, синтез замещенного три-*n*-октиламмонийного пентахлорокомплекса нитрозоосмия — $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}_2[\text{OsNOCl}_5]$ и изучение его свойств указывают на то, что при экстракции галогенокомплексов нитрозоосмия алифатическими аминами (Am) образуются экстрагируемые комплексы состава $(\text{AmH})_2[\text{OsNOX}_5]$, аналогичные соединениям нитрозоурения (1). Уравнение реакции экстракции в общем виде может быть представлено следующим образом:



Рост кислотности водной фазы будет приводить к смещению равновесия реакции экстракции влево, т. е. к подавлению экстракции осмия. Большое влияние на величины коэффициентов распределения осмия оказывает природа кислоты в водной фазе: извлечение осмия из серноокислых сред выше, чем из солянокислых. Например, при экстракции $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ из

2 М НСl 0,02 М раствором ТОАНСl в бензоле $D_{os}=3,0$, в то время как при экстракции из 1 М H_2SO_4 тем же экстрагентом $D_{os}=18$. Как и для соответствующих комплексов нитрозорутения (¹), наблюдается рост коэффициентов распределения осмия при переходе от $[OsNOCl_5]^{2-}$ к $[OsNOBr_5]^{2-}$ и $[OsNOJ_5]^{2-}$ комплексам. Сравнение экстракционной способности однокатионных галогенокомплексов нитрозорутения и нитрозоосмия позволяет сделать вывод, что при прочих равных условиях осмий экстрагируется лучше, чем рутений. Действительно, при экстракции раствора $(NH_4)_2 \cdot [OsNOCl_5]$ в 1 М НСl 0,06 М раствором ТОА в бензоле $D_{os}=20$, тогда как при экстракции в тех же условиях $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$ величина коэффициента распределения рутения $D_{Ru}=10$ (¹).

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

Поступило
11 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Симицын, О. Е. Звягинцев, В. Ф. Травкин, ЖНХ, т. 13, 2788 (1968).
² Н. М. Симицын, Ф. Я. Ровинский, В. И. Исправникова, ДАН, т. 176, 2415 (1967).
³ Н. М. Симицын, Ф. Я. Ровинский, В. Ф. Травкин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 9, в. 4, 101 (1970). ⁴ H. Meier, E. Zimmerhackl, Mikrochim. acta (Wien), v. 3, 557 (1969). ⁵ К. А. Большаков, Н. М. Симицын и др., ДАН, т. 188, 136 (1969). ⁶ К. А. Большаков, Н. М. Симицын и др., ДАН, т. 206, 874 (1972). ⁷ К. А. Большаков, Н. М. Симицын и др., ДАН, т. 206, 98 (1972). ⁸ Р. Даймонд, В сб.: Химия экстракции, М., 1970, стр. 180. ⁹ К. А. Большаков, Н. М. Симицын и др., ЖНХ, т. 13, 1424 (1973).
¹⁰ P. Gans, A. Sabatini, L. Sacconi, Inorg. Chem., v. 5, 1877 (1965).