

УДК 547.54-386 + 546.94 + 541.49/571.9 + 541.123.012.5

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,  
Н. М. БОДНАРЬ, С. Р. ДАНИЛОВ

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Os(VI) В ФОРМЕ  
[OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> С АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ  
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕД**

Ранее нами было установлено <sup>(1)</sup>, что в процессах жидкофазного хлорирования металлического осмия и некоторых осмийсодержащих материалов в солянокислых растворах после гидрохлорирования осмий присутствует в форме OsO<sub>4</sub>, [OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> и [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>-комплексов. Во времени и особенно при повышенных температурах первая и вторая химические формы восстанавливаются до [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. С целью разработки эффективных способов количественного извлечения осмия из таких растворов <sup>(2)</sup> представляет значительный интерес изучение возможности экстракции осмия в указанных химических состояниях из солянокислых сред. Известно, что OsO<sub>4</sub> селективно экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом <sup>(3, 4)</sup>. В последние годы появились сведения об экстракции Os(IV) в форме [OsHal<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, где Hal = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, фосфорорганическими экстрагентами <sup>(5-6)</sup>, эфирами, спиртами и кетонами <sup>(7)</sup>, алифатическими аминами <sup>(8, 9)</sup>. Данные по экстракции Os(VI) в форме (OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> в литературе отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению экстракции Os(VI) в указанной химической форме различными алифатическими аминами, исследованию механизма процесса экстракции, получению сведений о составе, строении и свойствах координационных соединений, переходящих при экстракции в органическую фазу. В качестве экстрагентов были использованы три-*n*-октиламин (ТОА), ди-*n*-октиламин (ДОА) и дециламин (ДА) в CCl<sub>4</sub>. Водной фазой служили 0,002 *M* растворы K<sub>2</sub>[OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>], полученного по известной методике <sup>(10)</sup>. Опыты по экстракции проводили при комнатной температуре и отношении объемов фаз 1 : 1, время контакта фаз 3 мин. Содержание осмия в водной фазе определялось фотоколориметрически с тиомочевинной <sup>(11)</sup>.

На рис. 1 представлена зависимость коэффициента распределения осмия (*D*) от концентрации HCl в водной фазе при экстракции [OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 0,03 *M* растворами ТОА, ДОА и ДА в CCl<sub>4</sub>. Обнаружено, что рост концентрации HCl в водной фазе приводит к понижению извлечения осмия, что обусловлено, вероятно, конкурирующим действием HCl. Данные, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что степень извлечения осмия возрастает с увеличением концентрации амина в органической фазе и при переходе от первичного (ДА) ко вторичному (ДОА) и далее к третичному (ТОА) амину. Полученный ряд экстракционной способности аминов: первичный < вторичный < третичный в инертных разбавителях аналогичен известным в литературе [OsCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> <sup>(8, 9)</sup> и согласуется с ростом основности аминов в той же последовательности.

С увеличением сходной концентрации осмия в водной фазе наблюдается падение коэффициента распределения.

Зависимость *D* осмия от концентрации [OsO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> в исходной водной фазе при экстракции из 2 *M* HCl 0,02 *M* ТОАНCl в CCl<sub>4</sub> следующая:

Исходная концентрация осмия, мол/л	0,02	0,015	0,01	0,005	0,002	0,001
<i>D</i>	0,98	1,73	2,65	12,30	34,30	53,00
Степень извлечения <i>E</i> , %	49,2	63,4	72,5	92,5	97,2	98,2

Для исследования влияния природы разбавителя на извлечение осмия была проведена экстракция  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  из 2 М НСl растворами ТОАНСl в ряде органических растворителей (табл. 1). Из рассмотрения полученных результатов следует, что наиболее эффективным разбавителем ТОАНСl для экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  является *o*-ксилол. Одной из причин повышения извлечения осмия ТОАНСl в *o*-ксилоле является способность самого разбавителя экстрагировать  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Так, при экстракции 0,002 М  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  *o*-ксилолом *D* осмия имеет значения 0,3; 0,7; 6,4 и 14,0 для 4, 2, 1 и 0,5 М НСl соответственно. Протонсо-

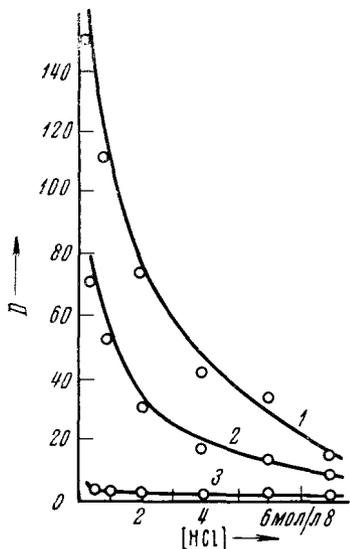


Рис. 1

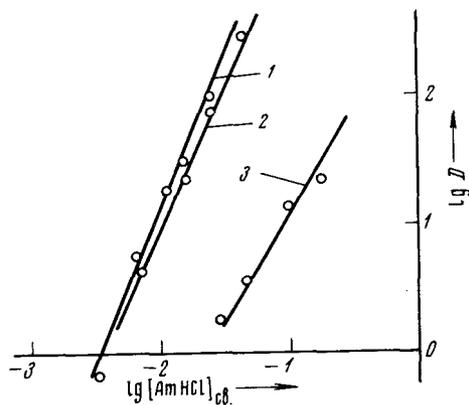


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость *D* осмия от концентрации НСl в водной фазе при экстракции 0,002 М  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  0,03 М AmHCl в  $\text{CCl}_4$  (1 — ТОАНСl, 2 — ДОАНСl, 3 — ДАНСl). Во всех опытах перед экстракцией органические фазы предварительно контактировались с растворами соляной кислоты соответствующей концентрации

Рис. 2. Зависимость *D* осмия от природы и концентрации экстрагента: 1, 2, 3 — то же, что на рис. 1

державший разбавитель — хлороформ резко подавляет экстракцию.

Графическим методом в координатах  $\lg D - \lg [\text{Am HCl}]_{\text{об}}$  по тангенсу угла наклона прямых, а также по изотерме экстракции определены сольватные числа для экстрагируемых комплексов  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  с ТОА, ДОА и ДА, равные соответственно 2,15; 2,2 и 1,7. Полученные данные позволяют предположить, что при экстракции в органической фазе образуются соединения с соотношением Am : Os = 2 : 1, где Am = ТОА, ДОА, ДА, общей формулы  $(\text{Am H})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ . Для выяснения состава образую-

Таблица 1

Зависимость *D* осмия от концентрации экстрагента и природы разбавителя при экстракции 0,002 М  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  из 2 М НСl растворами ТОАНСl

Концентрация ТОАНСl, мол/л	Разбавитель				
	$\text{CHCl}_3$	керосин	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CCl}_4$	<i>o</i> -ксилол
0,03	1,06	1,90	22,8	74,0	—
0,02	0,46	1,17	9,2	27,6	—
0,015	0,38	0,57	3,8	18,4	88,0
0,01	0,29	0,37	1,65	5,56	41,0
0,005	0,23	0,33	0,51	0,71	17,3

щегося в органической фазе соединения был снят ее электронный спектр поглощения после экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ТОАНСІ в  $\text{CCl}_4$  (рис. 3). В у.-ф. спектре наблюдаются две полосы поглощения при  $\lambda_1 = 272 \text{ м}\mu$  ( $\epsilon_1 = 13500$ ) и  $\lambda_2 = 353 \text{ м}\mu$  ( $\epsilon_2 = 1000$ ), характерные для иона  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ( $\lambda_1 = 270 \text{ м}\mu$ ,  $\epsilon_1 = 8300$  и  $\lambda_2 = 350 \text{ м}\mu$ ,  $\epsilon_2 = 500$ ). Небольшой сдвиг максимумов полос поглощения в длинноволновую область по сравнению со

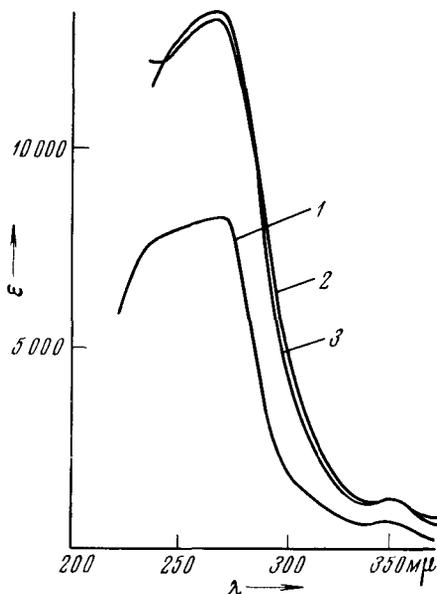


Рис. 3. Электронные спектры поглощения  $0,002 \text{ M K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в  $2 \text{ M HCl}$  (1), органической фазы после экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ТОАНСІ в  $\text{CCl}_4$  (2) и  $(\text{TOAH})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в  $\text{CCl}_4$  (3)

спектром исходной водной фазы и изменение их интенсивности обусловлены, очевидно, переходом из водной в органическую фазу. На основании полученных данных можно заключить, что в процессе экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  аминами внутренняя сфера комплекса остается без изменений. Отмечено, однако, что во времени у.-ф. спектры органической фазы претерпевают некоторые изменения, что, возможно, обусловлено процессом частичного восстановления  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ -иона.

Для изучения строения, свойств и характера химической связи комплексных соединений, переходящих при экстракции в органическую фазу, было синтезировано и выделено в индивидуальном состоянии соединение  $(\text{TOAH})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ . Синтез проводился следующим образом: ТОАНСІ, полученный взаимодействием чистого ТОА с  $2 \text{ M HCl}$  при интенсивном перемешивании насыщался раствором  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в  $1 \text{ M HCl}$ . Образующийся продукт доводился до постоянного

веса под вакуумом над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Элементарный химический анализ полученного соединения дал следующие результаты:

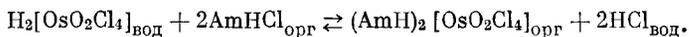
Найдено %: Os 17,20; Cl 13,97; N 3,00; C 55,5; H 9,9  
 $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$ . Вычислено %: Os 17,30; Cl 13,24; N 2,61; C 53,8; H 9,5

$(\text{TOAH})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  представляет собой вязкий продукт темно-коричневого цвета, растворимый в метаноле, хлороформе, *o*-ксилоле, бензоле,  $\text{CCl}_4$ , хлористом метиле. При нагревании на воздухе разложение соединения начинается при  $140^\circ$  и сопровождается небольшим экзотермическим эффектом, связанным, по-видимому, с процессом восстановления Os(VI). Дальнейший распад соединения сопровождается тремя сильными экзотермическими эффектами, начинающимися при температурах  $250$ ,  $330$  и  $410^\circ$  соответственно. У.-ф. спектр раствора полученного комплекса в  $\text{CCl}_4$  идентичен спектрам органической фазы после экстракции  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  ТОАНСІ и исходной водной фазы (рис. 3). Наблюдаемые изменения в спектре  $(\text{TOAH})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в метаноле свидетельствуют о том, что внутренняя сфера комплекса разрушается, по-видимому, вследствие восстановления Os(VI) спиртом. Это согласуется и с изменением молекулярной электропроводности метанольных растворов  $(\text{COAH})_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  во времени.

В и.-к. спектре поглощения исследуемого комплекса, измеренном на спектрофотометре UR-10 в области  $3600-800 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаются две полосы поглощения — интенсивная при  $845 \text{ см}^{-1}$  и слабой интенсивности при  $820 \text{ см}^{-1}$ , свойственные осмильной группировке  $(\text{OsO}_2)^{2+}$ , но несколь-

ко сдвинутые в длинноволновую область по сравнению с  $K_2[OsO_2Cl_4]$  ( $\nu_{as} = 857 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s = 822 \text{ см}^{-1}$  <sup>(12)</sup>). Наличие плеча в спектре с максимумом поглощения при  $3050 \text{ см}^{-1}$ , отнесенного нами к валентным колебаниям связи N—H, свидетельствует об образовании в соединении внутримолекулярной водородной связи типа N—H...Cl. Таким образом, проведенные исследования позволяют полагать, что синтезированный комплекс представляет собой соединение осмия (VI) состава  $(TOAN)_2[OsO_2Cl_4]$ . Однако было обнаружено, что при нагревании этого комплекса до  $\sim 50^\circ$  образуется продукт красновато-черного цвета, у-ф. спектр которого в  $CCl_4$  по форме совпадает со спектром продуктов гидролиза  $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$  <sup>(13)</sup>. Подобная картина наблюдается и при хранении комплекса в течение нескольких дней в эксикаторе над  $P_2O_5$ . Вероятно во времени, особенно при нагревании, внутренняя сфера комплекса претерпевает некоторые изменения, по-видимому, вследствие восстановления до продуктов, содержащих Os(IV).

Итак, на основании совокупности полученных данных может быть предложен следующий механизм реакции комплексообразования, протекающей при экстракции  $[OsO_2Cl_4]^{2-}$  алифатическими аминами из солянокислых сред:



Отметим, что в уравнении не учитывается возможность ассоциации солей аминов в неводных средах, а также возможные процессы восстановления Os(VI) до Os(IV), вероятность которых растет по мере увеличения времени контакта фаз, температуры, концентрации кислоты и присутствия в водной и органической фазах восстановителей.

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

Поступило  
11 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., Тез. докл. юбилейной научно-технич. конфер. Московск. инст. тонкой хим. технол. им. М. В. Ломоносова, М., 1970, стр. 93. <sup>2</sup> В. Ф. Борбат, Сборн. Анализ и технология благородных металлов, М., 1971, стр. 381. <sup>3</sup> G. Goldstein, D. L. Manning, O. Menis, Talanta, 7, 296 (1961). <sup>4</sup> A. Langseth, B. Qviller, Zs. phys. Chem., B27, 79 (1934). <sup>5</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 3, 557 (1969). <sup>6</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., Уч. зап. Московск. инст. тонкой хим. технол. им. М. В. Ломоносова, 1, 2, 134 (1970). <sup>7</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 4, 839 (1969). <sup>8</sup> К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ДАН, 188, № 3, 628 (1969). <sup>9</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta, 4, 826 (1969). <sup>10</sup> L. Wintrebert, Ann. Chim. Phys., 28, 7, 15 (1903). <sup>11</sup> R. D. Sanerbrunn, E. B. Sandell, Anal. chim. acta, 9, 86 (1953). <sup>12</sup> Л. О. Атовмян, В. Г. Андрианов, М. А. Порай-Кошиц, ЖСХ, 3, 6, 685 (1962). <sup>13</sup> B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza, W. Wojciechowski, J. Inorg. and Nucl. Chem., 28, 2701 (1966).