

УДК 532.74(541.49+546.9)+547.532

ХИМИЯ

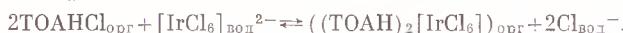
Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,
Т. М. ГОРЛОВА

АССОЦИАЦИЯ ГЕКСАГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Экстракция гексахлорокомплексов платиновых металлов и рения из солянокислых растворов различными алифатическими аминами и четвертичными аммониевыми основаниями изучена достаточно подробно (1-4). Однако при обсуждении механизма экстракции ни в одной из указанных работ не учитывалась возможность протекания в органической фазе процессов ассоциации молекул экстрагентов и экстрагируемых комплексов, тогда как явления ассоциации, несомненно, оказывают влияние на экстракционные равновесия и приводят к тому, что определяемые методом экстракции сольватные числа часто принимают дробные значения. В литературе имеются указания на ассоциацию солей аминов, содержащих в своем составе анионы простых минеральных кислот, используемых в качестве экстрагентов (5). Сведения же о поведении в органических растворителях более сложных металлодержащих комплексных соединений до сих пор практически отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы было исследование состояния в неводных средах комплексов платиновых металлов и рения состава $(\text{AmH})_2[\text{MeCl}_6]$, где Am — три-*n*-октиламин (TOA), Me — Pt, Os, Ir, Re, образующихся при экстракции в органической фазе. Выбранные для исследования комплексы платины и осмия синтезировали, как описано в работах (2, 3), а комплекс рения — по методике (4). Синтез иридиевого комплекса $(\text{TOAH})_2[\text{IrCl}_6]$ в индивидуальном состоянии осуществлен нами впервые. Органическую фазу ($\sim 0,1\text{ M}$ раствор TOAHCl в бензоле) насыщали свежими порциями раствора гексахлороиридата калия $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, взятого в 20% избытке от стехиометрии, в 1 M HCl. Предварительно через водную фазу в течение 30 мин. пропускали газообразный хлор во избежание восстановления Ir(IV) до Ir(III) при контакте с органической фазой. После отстаивания и разделения фаз органический раствор переносили в заранее взвешенный бюкс, упаривали бензол при комнатной температуре и сушили полученное соединение до постоянного веса в эксикаторе над P_2O_5 . Данные элементного химического анализа подтверждают предполагаемый состав комплекса

Найдено %: Ir 17,21; C 52,56; H 9,43; — ; Cl 19,61
 $\{(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}\}_2[\text{IrCl}_6]$. Вычислено %: Ir 17,26; C 51,74; H 9,34; N 2,52; Cl 19,14

Электронный спектр поглощения 0,001 M раствора синтезированного комплекса иридия в бензоле полностью совпадает со спектром органической фазы после экстракции (рис. 1б). Незначительный сдвиг максимумов полос поглощения бензольных растворов в длинноволновую область по сравнению со спектром раствора $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ в 1 M HCl (рис. 1а) объясняется, по всей вероятности, влиянием органического растворителя. Из рассмотрения спектров в видимой области, представленных на рис. 1, можно сделать вывод, что в процессе синтеза внутренняя сфера комплекса не меняется, а экстракция Ir(IV) в форме $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона триоктиламином протекает по реакции:



Исследования проводили в бензole, который предварительно сушили и перегоняли над металлическим натрием ⁽⁶⁾. Растворы веществ готовили по весу в сухом боксе.

В качестве методов исследования были выбраны методы определения молекулярных масс, а именно криоскопический и парометрический. Последний известен в литературе под названием метода «холодной», или обратной, эбулиоскопии и заключается в том, что при внесении в замкнутое насыщенное парами растворителя пространство небольших количеств

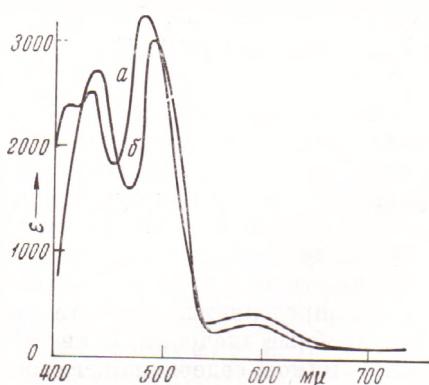


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры поглощения $K_2[IrCl_6]$ в 1 M HCl до и после экстракции (а), э.с.п. органической фазы после экстракции и 0,001 M раствора комплекса $(TOAH)_2[IrCl_6]$ в бензole (б)

Рис. 2. Зависимость средней степени ассоциации от концентрации для комплексных соединений: а – $(TOAH)_2[PtCl_6]$, б – $(TOAH)_2[IrCl_6]$, в – $(TOAH)_2[OsCl_6]$, г – $(TOAH)_2[ReCl_6]$ (молекулярные массы измерены методом парометрии при 25,3° С)

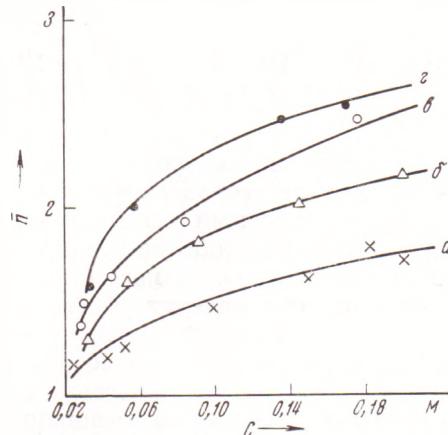


Рис. 2

раствора и растворителя между ними возникает разность температур, обусловленная конденсацией паров растворителя в раствор. Датчиками температуры служат полупроводниковые термисторы. Молекулярные массы определяли на специально нами сконструированных установках ⁽⁷⁾ в диапазоне концентраций 0,02–0,2 M (моль на 1000 г бензола), рассчитывая их по известным формулам. Криоскопическая постоянная для бензола взята равной 5,128. Точность парометрического метода 3%, криоскопического 5%, объемы растворов 1–1,5 мл.

Измерения молекулярных масс показали, что исследуемые комплексы существуют в бензольных растворах в виде ассоциатов разного состава, причем с увеличением концентрации возрастает доля частиц с большей молекулярной массой. Это приводит к увеличению средней степени ассоциации \bar{n} , вычисляемой из отношения

$$\bar{n} = M_{\text{эксп}} / M_{\text{форм}},$$

здесь $M_{\text{эксп}}$ – молекулярная масса, найденная из опыта; $M_{\text{форм}}$ – молекулярная масса, рассчитанная по химической формуле.

На рис. 2 изображены зависимости средней степени ассоциации от концентрации, полученные на основании данных парометрии при температуре 25,3° С для соединений $(TOAH)_2[MeCl_6]$. В порядке увеличения \bar{n} комплексы располагаются в ряд:



Такая же последовательность вытекает и из криоскопических данных (табл. 1), однако величины \bar{n} , полученные при температуре замерзания

бензольных растворов ($\sim 5^\circ$), несколько выше при соответственных концентрациях по сравнению с парометрическими. Это свидетельствует о том, что увеличение температуры приводит к разрушению ассоциатов с высокой молекулярной массой.

Влияние природы лиганда видно при сравнении средней степени ассоциации (\bar{n}) в бензole комплексов $(\text{TOAH})_2[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{TOAH})_2[\text{OsBr}_6]$:

C, M	0,03	0,05	0,08	0,10	0,15	0,18
$\bar{n} (\text{TOAH})_2[\text{OsCl}_6]$	1,45	1,60	1,85	2,0	2,25	2,45
$\bar{n} (\text{TOAH})_2[\text{OsBr}_6]$	1,45	1,65	2,0	2,25	2,75	3,1

Полученные двумя методами значения величины средней степени ассоциации соединений платиновых металлов и рения в бензole близки величинам \bar{n} для триоктиламмонийных солей галогеноводородных минеральных кислот, ассоциацию которых объясняют диполь-дипольным взаимодействием (5). Что же касается явления ассоциации сложных металлокомплексных соединений, то, на наш взгляд, его нельзя объяснить только с позиций электростатики, хотя, несомненно, распределение электронных плотностей и размещение зарядов в молекулах есть одна из главных движущих сил взаимодействия их как диполей. Тогда наличие ассоциации в системе $(\text{TOAH})_2[\text{MeCl}_6]$ — бензол позволяет предположить, что данные соединения, в которых внешней сферой служит катион триоктиламмония TOAH^+ , локализованный в неполярных растворителях у определенных хлоролигандов, а в роли аниона выступает октаэдрический комплексный ион $[\text{MeCl}_6]^{2-}$, имеют пространственную цис-конфигурацию.

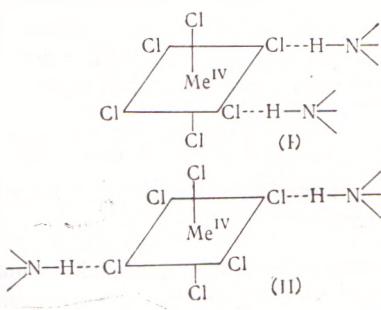


Рис. 3. Пространственная конфигурация комплексов $(\text{TOAH})_2[\text{MeCl}_6]$: I — цис, II — транс

Таблица 1

Данные криоскопии по ассоциации в бензole комплексов $(\text{TOAH})_2[\text{MeCl}_6]$

Соединение ($M_{\text{форм}}$)	Конц. вещества, M	Мол. масса, $M_{\text{акт}}$	Ср. степень ассоциации \bar{n}	Соединение ($M_{\text{форм}}$)	Конц. вещества, M	Мол. масса, $M_{\text{акт}}$	Ср. степень ассоциации \bar{n}
$(\text{TOAH})_2(\text{PtCl}_6)$	0,0300	1250	1,12	$(\text{TOAH})_2(\text{OsCl}_6)$	0,0275	1330	1,2
(1116,1)	0,0452	1350	1,21		0,0566	1940	1,75
	0,0885	1770	1,59	(1111,2)	0,1007	2600	2,3
	0,1200	2100	1,88		0,2086	3100	2,78
$(\text{TOAH})_2(\text{IrCl}_6)$	0,0540	1900	1,71	$(\text{TOAH})_2(\text{ReCl}_6)$	0,0374	1600	1,45
(1113,2)	0,1116	2140	1,92		0,0732	2180	1,97
				(1107,3)	0,1048	2500	2,26
					0,1895	3200	2,9

Действительно, присоединение первого внешнесферного заместителя должно приводить к некоторому смещению электронной плотности по координате $\text{Cl}_2\text{—Os—Cl}_4\text{—H}^+—\text{NR}_3$ с Cl_1 -лиганда на протон. В результате этого эффективный отрицательный заряд лиганда Cl_2 понизится. Следовательно, второй внешнесферный катион будет присоединяться предпочтительно в цис-положение к первому с образованием цис-конфигурации комплексного соединения (рис. 3). Транс-конфигурация должна иметь дипольный момент, близкий к нулю, и не проявлять склонности к ассоциации*.

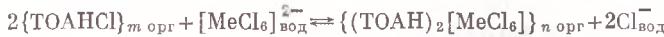
* Подробно результаты измерений дипольных моментов $(\text{TOAH})_2[\text{MeCl}_6]$ будут опубликованы в специальной работе.

Однако на основании высказанных соображений не удается объяснить наблюдаемое различие в величине \bar{n} четырех однотипных гексахлоридов, размеры ионов которых практически совпадают. Вероятно, причины его следует искать в сравнении электронных конфигураций центральных атомов

M^{IV}	Re^{76}	Os^{76}	Ir^{77}	Pt^{78}
\bar{n}	2,6	2,4	2,1	1,6
<i>d</i> -Конфигурация Me^{4+}	d^3	d^4	d^5	d^6
Число неспаренных электронов [$MeCl_6]^{2-}$	3	2	1	0

Возможно, в системе имеет место дополнительное взаимодействие между неспаренными электронами в соседних молекулах ассоциата.

Таким образом, нами обнаружена ассоциация три-*n*-октиламмонийных гексахлорокомплексов платиновых металлов в бензole. С учетом ассоциации уравнение реакции экстракции $[MeCl_6]^{2-}$ -ионов из солянокислых растворов три-*n*-октиламмином следует записать в виде:



Показано, что ассоциация комплексов зависит от природы центрального атома.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступило
16 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Гиппин, С. Н. Иванова и др., Изв. СО АН СССР, сер. химич., 2, 1, 89 (1967). ² К. А. Большаков, В. И. Долгих и др., ДАН, 188, № 1, 100 (1969).
³ К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ДАН, 188, № 3, 628 (1969). ⁴ К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ДАН, 181, № 4, 870 (1968). ⁵ Ю. Г. Фролов, А. В. Очкин, В. В. Сергиевский, Некоторые теоретические вопросы экстракции аминами, МХТИ, М., 1969. ⁶ А. Вайсбергер, Э. Проскауэр и др., Органические растворители, ИЛ, 1958. ⁷ В. Ф. Рюриков, Т. М. Горлова, Н. М. Синицын, ЖФХ, 47, № 5, 1317 (1973).