

УДК 546.94:547.233

ХИМИЯ

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

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИТРОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗООСМИЯ С ТРИ-*n*-ОКТИЛАМИНОМ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Ранее изучалась экстракция осмия в форме  $\text{OsO}_4$ ;  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  или  $[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  комплексов различными классами реагентов, причем подробнее исследовалась экстракция осмия алифатическими аминами и нейтральными фосфорорганическими соединениями (<sup>1-5</sup>).

В последнее время внимание ученых все больше привлекают комплексные соединения осмия, содержащие лиганды с кратными связями, в том числе и с NO-лигандами, поскольку они образуют устойчивые нитрозокомплексы осмия (<sup>6-8</sup>), с которыми приходится иметь дело в процессах нитрования осмийсодержащих материалов. Среди них особое место занимают тетранитрогидроксиокомплексы нитрозоосмия  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ . Однако химия нитрозокомплексов осмия изучена еще очень мало, а вопросы экстракции этих соединений в литературе вообще не рассмотрены. В то же время важность изучения химии процессов экстракции нитрозокомплексов осмия следует уже из того факта, что имеется очень большое число работ, посвященных экстракции нитрозокомплексов рутения (<sup>9</sup>) — ближайшего аналога и спутника осмия.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия тетранитрогидроксиокомплексов нитрозоосмия  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  с одним из наиболее эффективных азотсодержащих экстрагентов — три-*n*-октиламином (ТОА), синтезу соединения, образующегося при экстракции и изучению свойств этого соединения.

Опыты по экстракции проводились при комнатной температуре в делительных воронках. Соотношение объемов фаз было равно 1:1, время контактирования 15 мин., что достаточно, как показали предварительно проведенные исследования, для достижения равновесия. В качестве экстрагента использовался три-*n*-октиламин —  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ . Разбавителем, как правило, служил бензол.

Определение концентрации осмия в водной и органической фазах проводилось при помощи радиоактивного изотопа осмия  $\text{Os}^{191}$ . Ошибка измерений не превышала 5%.

Синтез соединения  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , меченного радиоактивным изотопом осмия  $\text{Os}^{191}$ , проводился следующим образом. Смесь 0,5 г металлического осмия, содержащего  $\text{Os}^{191}$ , и 2 г  $\text{NaCl}$  хлорировалась в течение 2 час. при температуре  $550^\circ\text{C}$  для получения соединения  $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ . Затем к 10 мл водного раствора полученного комплекса  $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$  для нитрования добавлялось 3 г  $\text{NaNO}_2$ , раствор нагревался на водяной бане

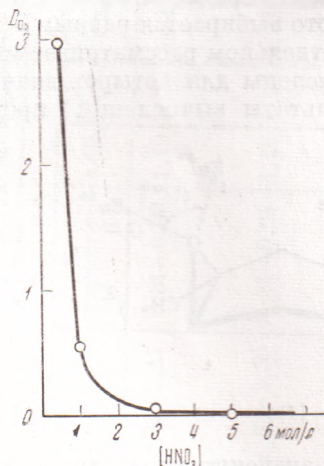


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения осмия от кислотности водной фазы при экстракции 0,002 М  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  растворами 0,04 М ТОА в бензоле

в течение 2 суток, после чего выпаривался почти досуха. Из полученного влажного осадка горячим ацетоном извлекался комплекс  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ . После выпаривания ацетона полученное соединение перекристаллизовывалось из водного раствора. Водной фазой при исследованиях служили 0,002 М азотнокислые растворы  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Изучение зависимости коэффициента распределения осмия  $D_{\text{Os}}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$  в водной фазе показало, что увеличение кислотности приводит к подавлению экстракции  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  (рис. 1) вследствие роста конкурирующего действия  $\text{HNO}_3$  за экстрагент. Подобный характер зависимости величин коэффици-

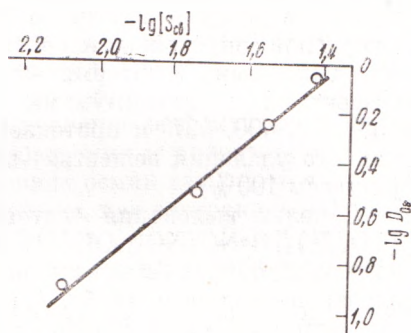


Рис. 2. Экстракция осмия из 0,002 М раствора  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$  в 1 М  $\text{HNO}_3$  в зависимости от концентрации ТОА в бензоле

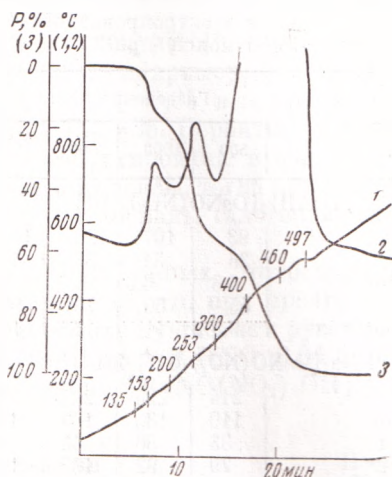


Рис. 3. Термогравиметрическая диаграмма  $(\text{TOAH})_2 \cdot [\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ . 1, 2 — нагревание, 3 — убыль веса

циентов распределения от концентрации кислоты водной фазы типичен для экстракции анионных комплексов платиновых металлов аминами и наблюдался, например, при экстракции одноптипных нитрокомплексов нитрозорудения<sup>(10)</sup>.

Большое влияние на экстракцию нитрозоосмия ТОА оказывает также природа органического растворителя. Так, например, при экстракции  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  из 1 М  $\text{HNO}_3$  0,018 М раствором ТОА в бензоле  $D_{\text{Os}} = 0,16$ . В то же время при использовании в качестве растворителя гептилового спирта  $D_{\text{Os}} = 0,36$ . Увеличение коэффициентов распределения осмия происходит, вероятно, за счет частичной экстракции спиртом самой исходной  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ . В то же время при экстракции раствором ТОА в хлороформе в тех же условиях извлечение осмия в органическую фазу практически не наблюдается —  $D_{\text{Os}} = 0,003$ .

Нами была предпринята попытка определить состав экстрагируемого комплекса, образующегося при извлечении  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  комплекса по экстракционным данным из зависимости  $\lg D_{\text{Os}} - \lg [S_{\text{св}}]$ . Величина сольватного числа, определенная таким образом, оказалась равной  $\sim 1,2$  (рис. 2), что не позволяет решить вопрос о механизме экстракции. Для выяснения истинного состава соединения, переходящего в органическую фазу в интересующем нас процессе экстракции, оно было выделено в индивидуальном состоянии.

Синтез проводился следующим образом: 1,5 г ТОА растворяли в 15 мл бензола, и полученный раствор встряхивали в течение 15 мин. с равным объемом раствора 2 г  $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 40 мл 0,5 М  $\text{HNO}_3$ . Фазы затем разделялись, и органическая вновь контактировалась со свежей порцией раствора натриевой соли. После этого органическая фаза тщательно отделялась от водной, бензол выпаривался на водяной бане, и полученный

продукт доводился до постоянного веса в вакуумном шкафу. Элементный анализ дал следующие результаты (приведены средние 2—3 измерений):

Найдено %: Os 16,3; N 9,28; C 50,3; H 9,1  
 $[(C_8H_{17})_3NH]_2[OsNO(NO_2)_4OH]$ . Вычислено %: Os 16,8; N 8,68; C 51,0; H 9,3

Полученное соединение представляет собой вязкий желто-бурый продукт, нерастворимый в воде, но хорошо растворимый в органических растворителях (спирте, ацетоне, бензоле и др.).

Таблица 1

Молекулярная электропроводность  
 $(\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{мол}^{-1})$  при 25° С

Разбавитель	Разведение, л/моль			
	500	1000	2000	4000
$(\text{TOAH})_2[OsNO(NO_2)_4OH]$				
Метанол	93	107	120	154
Этанол	26	31	36	45
Бутанол	5,3	6,6	8,0	9,9
Ацетон	55	66	75	91
Нитробензол	9,5	11	12,8	14
$Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$				
Вода	214	224	238	260
Метанол	110	130	159	198
Этанол	33	36	43	50
Ацетон	79	92	105	115

Для изучения термической устойчивости синтезированного соединения на воздухе была получена его термогравиметрическая кривая (рис. 3). Соединение устойчиво при нагревании на воздухе вплоть до 135°, его распад сопровождается четырьмя сильными экзотермическими эффектами с максимумами при 153, 253, 400, 497° и протекает до полного удаления вещества (потери массы 100%).

С целью выяснения состояния  $(\text{TOAH})_2[OsNO(NO_2)_4OH]$  в водных растворах была изучена его электропроводность (табл. 1).

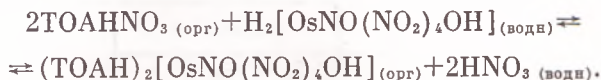
Величины молекулярной электропроводности в метаноле близки к величинам, характерным для солей аминов с металлсодержащими анионами<sup>(12)</sup>. Увеличение диэлектрической проницаемости и сольватирующей способности растворителей в ряду спиртов бутанол < этанол < метанол приводит к росту величин молекулярной электропроводности соединения. Сравнение величин  $\mu$  для растворов  $(\text{TOAH})_2[OsNO(NO_2)_4OH]$  и исходной соли  $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$  в одинаковых растворителях (табл. 1) показывает, что значения  $\mu$  для соли три-*n*-октиламмония несколько ниже. Вероятно, это связано преимущественно с образованием внутримолекулярных водородных связей в комплексе нитрозоосмия  $[(C_8H_{17})_3NH]_2[OsNO(NO_2)_4OH]$ . Образование внутримолекулярных водородных связей приводит к росту ковалентности связи анионной и катионной частей молекулы комплекса, что и приводит к уменьшению диссоциации его в полярных растворителях.

В и.-к. спектре синтезированного соединения наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 3080  $\text{см}^{-1}$ , которая на основании имеющихся данных<sup>(13)</sup> отнесена нами к валентным колебаниям связи N—H, возмущенной водородной связью. Интенсивная полоса с максимумом при 1855  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям нитрозогруппировки N—O<sup>(14, 15)</sup>. Отсутствие полосы поглощения при 1882  $\text{см}^{-1}$ , характерной для исходной соли  $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$ , указывает на то, что примеси исходной соли в синтезированном соединении нет. Широкая слабая полоса с максимумом при 3500  $\text{см}^{-1}$  относится к поглощению валентных колебаний OH-группы в комплексе  $[OsNO(NO_2)_4OH]^{2-}$ . Кроме того, наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 820  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к деформационным колебаниям координированной нитрогруппы  $\nu_{NO_2}$ , а также при 1335 (валентное симметричное  $\nu_{s(NO_2)}$ ), 1425 и 1478  $\text{см}^{-1}$  (валентное асимметричное колебание  $\nu_{as(NO_2)}$ ). Характер полученного спектра указывает на индивидуальность синтезированного соединения  $(\text{TOAH})_2[OsNO(NO_2)_4OH]$ .

Полученные экспериментальные данные, а также имеющиеся в литературе сведения об экстракции аминами однокатионных нитрозокомплексов ближайшего аналога осмия — рутения<sup>(10)</sup>, показывают, что экстракция нитро-



комплексов нитрозоосмия три-*n*-октиламином из азотнокислых растворов протекает по механизму внешнесферного замещения, которое может быть описано уравнением:



При взаимодействии нитрокомплексов нитрозоосмия с ТОА в экстракционных процессах образуется соединение  $(\text{TOAH})_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ , в виде которого осмий переходит в органическую фазу.

Нитрокомплексы нитрозоосмия  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  экстрагируются хуже, чем галогенокомплексы  $[\text{OsNOX}_5]^{2-}$ . Так, например, при экстракции  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  из 1 М  $\text{HNO}_3$  0,04 М ТОА  $D_{\text{ос}}=0,65$ , в то время как при экстракции  $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$  в тех же условиях  $D_{\text{ос}}=36$ . Вероятно, это связано с тем, что нитрокомплексы нитрозоосмия гидратированы в водной фазе в значительно большей степени, чем галогенокомплексы, тогда как в неполярном органическом растворителе лучше сольватированы галогенокомплексы нитрозоосмия.

Сравнение эффективности экстракции однотипных нитрокомплексов нитрозоосмия и нитрозорутения указывает на то, что при прочих равных условиях осмий извлекается в органическую фазу лучше, чем рутений. Так, например, при экстракции  $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  из 1 М  $\text{HNO}_3$  0,04 М раствором ТОА в бензоле  $D_{\text{ос}}=0,65$ , а при экстракции  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ -комплекса при тех же условиях  $D_{\text{ос}}=0,03$ .

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

Поступило  
22 X 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta (Wien), v. 3, 573 (1969).
- <sup>2</sup> H. Meier, E. Zimmerhackl et al., Mikrochim. acta (Wien), v. 4, 826 (1969).
- <sup>3</sup> К. А. Большаков, Н. М. Сеницын и др., ДАН, т. 188, 136 (1969).
- <sup>4</sup> К. А. Большаков, Н. М. Сеницын и др., ДАН, т. 206, 874 (1972).
- <sup>5</sup> G. Goldstein, D. Manning, O. Menis, Talanta, v. 7, 296 (1961).
- <sup>6</sup> К. А. Большаков, Н. М. Сеницын и др., ДАН, т. 206, 98 (1972).
- <sup>7</sup> L. Wintrebert, C. R., v. 140, 585 (1905).
- <sup>8</sup> L. Wintrebert, Ann. chim. Phys., v. 28, 7, 126 (1903).
- <sup>9</sup> Н. М. Сеницын и др., Химия долгоживущих осколочных элементов, М., 1970.
- <sup>10</sup> Н. М. Сеницын, В. Н. Пичков, О. Е. Звягинцев, Радиохимия, т. 8, 545 (1966).
- <sup>11</sup> A. T. Casey, E. Davies et al., Solvent Extraction Chemistry, Nort — Holland, Amsterdam, 1967, p. 327.
- <sup>12</sup> К. А. Большаков, Н. М. Сеницын и др., ЖНХ, т. 15, 2220 (1970).
- <sup>13</sup> Н. М. Сеницын, К. И. Петров, М. В. Рубцов, ЖНХ, т. 13, 2615 (1968).
- <sup>14</sup> P. Gans, A. Sabatini, L. Sacconi, Inorg. Chem., v. 5, 1877 (1966).
- <sup>15</sup> W. P. Griffith, J. Chem. Soc. A, 1969, 372.