

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-*Н*-ОКТИЛАМИНОМ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Ранее изучалась экстракция осмия в форме 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 (¹⁻⁵).

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 (⁶⁻⁸), с которыми приходится иметь дело в процессах нитрования осмийсодержащих материалов. Среди них особое место занимают тетранитрогидроксокомплексы 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 (⁹) — ближайшего аналога и спутника осмия.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия тетранитрогидроксокомплексов нитрозоосмия $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ с одним из наиболее эффективных азотсодержащих экстрагентов — три-*n*-октиламином (TOA), 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 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 Os^{191} , проводился следующим образом. Смесь 0,5 г металлического осмия, содержащего Os^{191} , и 2 г NaCl хлорировалась в течение 2 час. при температуре 550 °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 NaNO_2 , раствор нагревался на водяной бане

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 M 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_{os} от концентрации 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 HNO_3 за экстрагент. Подобный характер зависимости величин коэффициентов распределения от концентрации кислоты водной фазы типичен для экстракции анионных комплексов платиновых металлов аминами и наблюдался, например, при экстракции однотипных нитрокомплексов нитрозорутина⁽¹⁰⁾.

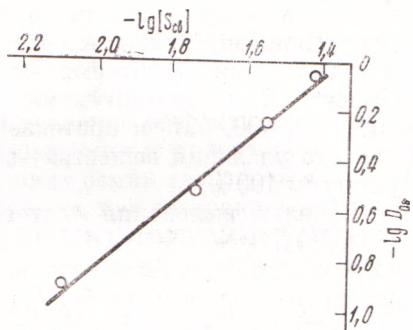


Рис. 2. Экстракция осмия из 0,002 M раствора $\text{Na}_2[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ в 1 M HNO_3 в зависимости от концентрации ТОА в бензоле

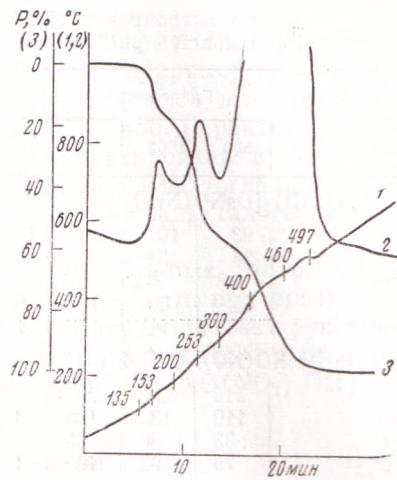


Рис. 3. Термогравиограмма (TOAH)₂- $[\text{OsNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$. 1, 2 — нагревание, 3 — убыль веса

циентов распределения от концентрации кислоты водной фазы типичен для экстракции анионных комплексов платиновых металлов аминами и наблюдался, например, при экстракции однотипных нитрокомплексов нитрозорутения⁽¹⁰⁾.

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 M HNO_3 , 0,018 M 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 растворами 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 $\lg D_{\text{os}} - \lg [\text{S}_{\text{cb}}]$. Величина сильватного 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 M HNO_3 . Фазы затем разделялись, и органическая вновь контактировала со свежей порцией раствора натриевой соли. После этого органическая фаза тщательно отделялась от водной, бензол выпаривался на водянной 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
($\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-мол}^{-1}$) при 25° С

Разбавитель	Разведение, л/моль			
	500	1000	2000	4000
(TOAH) ₂ [OsNO(NO ₂) ₄ OH]				
Метанол	93	107	120	154
Этанол	26	31	38	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

Электропроводности в метаноле близки к величинам, характерным для солей аминов с металлокомплексами анионами (¹²). Увеличение диэлектрической проницаемости и сольватирующей способности растворителей в ряду спиртов бутанол < этианол < метанол приводят к росту величин молекулярной электропроводности соединения. Сравнение величин μ для растворов (TOAH)₂[OsNO(NO₂)₄OH] и исходной соли $Na_2[OsNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$ в одинаковых растворителях (табл. 1) показывает, что значения μ 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 см⁻¹, которая на основании имеющихся данных (¹³) отнесена нами к валентным колебаниям связи N—H, возмущенной водородной связью. Интенсивная полоса с максимумом при 1855 см⁻¹ относится к валентным колебаниям нитрогруппировки N—O (^{14, 15}). Отсутствие полосы поглощения при 1882 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 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 см⁻¹, относящиеся к деформационным колебаниям координированной нитрогруппы ν_{NO_2} , а также при 1335 (валентное симметричное $\nu_{s(NO_2)}$), 1425 и 1478 см⁻¹ (валентное асимметричное колебание $\nu_{as(NO_2)}$). Характер полученного спектра указывает на индивидуальность синтезированного соединения (TOAH)₂[OsNO(NO₂)₄OH].

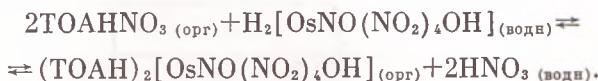
Полученные экспериментальные данные, а также имеющиеся в литературе сведения об экстракции аминами однотипных нитрозокомплексов ближайшего аналога осмия — рутения (¹⁰), показывают, что экстракция нитро-

Для изучения термической устойчивости синтезированного соединения на воздухе была получена его термогравиограмма (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 (потеря массы 100 %).

С целью выяснения состояния (TOAH)₂[OsNO(NO₂)₄OH] в неводных растворах была изучена его электропроводность (табл. 1).

Величины молекулярной элек-

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 M HNO_3 0,04 M TOA $D_{\text{Os}}=0,65$, в то время как при экстракции $[\text{OsNOCl}_5]^{2-}$ в тех же условиях $D_{\text{Os}}=36$. 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 M HNO_3 0,04 M раствором TOA в бензole $D_{\text{Os}}=0,65$, а при экстракции $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ -комплекса при тех же условиях $D_{\text{Os}}=0,03$.

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

Поступило
22 X 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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