

УДК 542.61+541.49+546.93+547.233

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР К. А. БОЛЬШАКОВ, Н. М. СИНИЦЫН,
Ю. С. ШОРИКОВ

ЭКСТРАКЦИЯ ИРИДИЯ В ФОРМЕ $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

В технологии платиновых металлов начали широко применяться экстракционные методы, позволяющие концентрировать их из растворов сложного состава при низкой концентрации элемента. В литературе описано большое число реагентов, используемых успешно для экстракционного извлечения иридия из хлоридных, бромидных и нитритных сред ⁽¹⁻⁶⁾. Однако практически отсутствуют сведения по экстракции иридия из сернокислых растворов, коллектирующих этот металл в процессах переработки иридийсодержащих продуктов. В работе ⁽⁷⁾ указывается, что четвертичные аммониевые основания являются неэффективными экстрагентами при извлечении иридия из сернокислой среды. Данные по экстракции иридия из многокомпонентных технологических растворов, содержащих SO_4^{2-} -ион, свидетельствуют о том, что из таких растворов он не экстрагируется алифатическими аминами при нормальных условиях ^(8, 9). Это связано, по-видимому, со специфическими свойствами сульфатокомплексов иридия в водных растворах H_2SO_4 . Изучение экстракции внутрикомплексных соединений иридия с 8-оксихинолином и ацетилацетоном из сульфатных растворов четыреххлористым углеродом показало, что процесс идет только из рН сред (3, 9) при этом не удается получить извлечение выше 60%. Причем внутрикомплексное соединение образуется в течение ~5 час. при температуре $98 \pm 2^\circ C$ ⁽¹⁰⁾. Следует отметить, что результаты работ по извлечению иридия методом экстракции без учета его химического состояния и особенностей поведения в сернокислой среде, являются невоспроизводимыми и трудно интерпретируемыми. В связи с этим целью данной работы было исследование экстракции иридия в форме хорошо изученного нами его оксодисульфата — $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ из растворов серной кислоты азотсодержащими экстрагентами.

Исходным веществом для синтеза оксодисульфата иридия (III, III, IV) служил $Ir(OH)_4 \cdot xH_2O$, свежееосажденный гидролитически из водного раствора $K_2[IrCl_6]$. Гидрооксид иридия растворяли в концентрированной серной кислоте, образующийся при этом аквагидроксосульфат иридия (IV) после отделения нерастворившегося остатка нагревали при температуре $260-280^\circ C$ до образования в системе оксосульфата иридия (III, III, IV) в форме $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ ⁽¹¹⁾. Данный сульфатокомплекс иридия термодинамически устойчив в концентрированной H_2SO_4 , однако в ее водных растворах гидролизует. Нами установлено, что процесс гидролиза на первой стадии связан с замещением лабильных монодентатных сульфатогрупп трехъядерного кольца исходного комплекса и образованием достаточно устойчивого в 0,1–5 М растворах серной кислоты оксодисульфата иридия (III, III, IV) — $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$. Подробные методики синтеза и физико-химические исследования комплексных солей $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6 \cdot (H_2O)_3]^{4-}$, а также его поведение в сернокислых растворах являются объектом специального обсуждения. Концентрация иридия в исходной водной фазе составляла $1,5-2 \cdot 10^{-3}$ г-ат/л.

В качестве экстрагентов использовались: *n*-додециламин (ДДА), ди-*n*-октиламин (ДОА), три-*n*-октиламин (ТОА), цетилпиридиний сернокислый (ЦП) в четыреххлористом углероде с добавкой 10 об. % изоамилового спирта (ИАС). Экстрагенты переводили в сульфатную форму путем 3–4-кратного контакта их растворов с равным объемом 2,0 *M* серной кислоты.

Опыты по экстракции проводились в пробирках при отношении водной и органической фаз 1 : 1, для лучшего разделения которых в ряде случаев

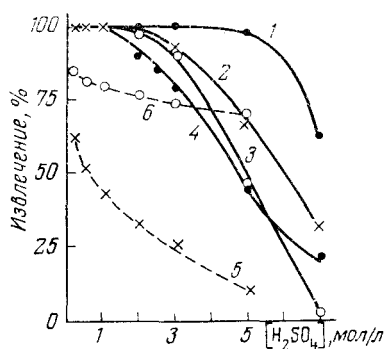


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость процента извлечения при экстракции $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ из его сернокислых растворов (концентрация $Ir = 0,0015$ г-ат/л) от кислотности водной фазы и природы экстрагента: 1–4 — свежеприготовленные растворы, 5, 6 — выдержанные при $75^\circ C$ в течение 3 час. 1, 6 — ДДА, 2 — ЦП, 3 — ДОА, 4, 5 — ТОА

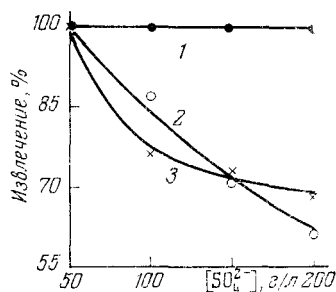


Рис. 2

Рис. 2. Влияние концентрации сульфат-иона на экстракцию оксодисульфата иридия (III, III', IV) 0,1 *M* раствором ДДА (1), ДОА (2) и ТОА (3) при $[H^+] = 1,0$ г-ион/л и $[Ir] = 0,0017$ г-ат/л в водной фазе

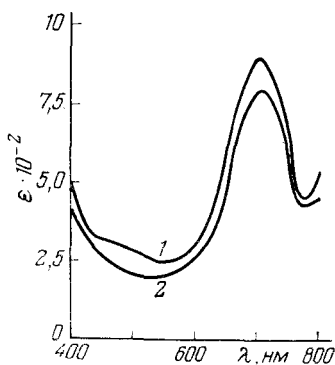


Рис. 3

Рис. 3. Электронные спектры поглощения раствора $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ в 1,0 *M* серной кислоте до и после экстракции (1), органической фазы после экстракции три-*n*-октиламином (2)

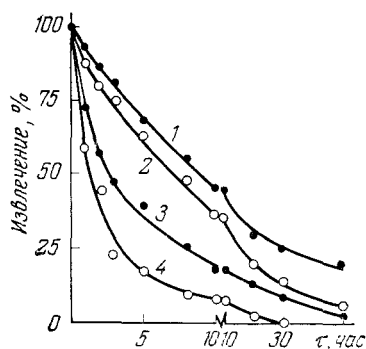


Рис. 4

Рис. 4. Изменение процента экстракционного извлечения иридия из сернокислых растворов $[O \cdot Ir_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ в процессе их выдержки при $75^\circ C$ (концентрация $Ir = 0,0016$ г-ат/л). 1, 2 — ДДА, 3, 4 — ТОА. 1, 3 — концентрация серной кислоты 0,25 *M* и 2, 4 — 1,0 *M*

применялось центрифугирование. Контакт фаз осуществлялся при комнатной температуре в течение трех минут, что, как показали предварительные исследования, вполне достаточно для установления экстракционного равновесия в изучаемых системах. Концентрация иридия в водной фазе

определялась колориметрически на фотоколориметре ФЭК-М методом трех кислот⁽¹²⁾. Содержание металла в органической фазе находили по разности его концентраций в растворе до и после экстракции.

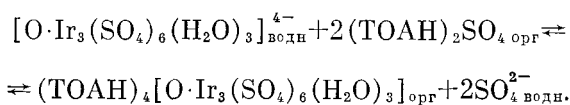
Исследование экстракции иридия из вышеуказанных растворов ($[\text{H}_2\text{SO}_4]=0,5 \text{ M}$, $[\text{Ir}]=0,002 \text{ г-ат/л}$) в зависимости от концентрации экстрагента в разбавителе (M): 0,0125, 0,025, 0,05, 0,1, показало, что процент извлечения в случае ТОА составляет, соответственно: 72,6, 76,6, 80,5, 80,0, а для ДДА — 79,9, 93,1, 100, 100. Эти данные говорят о том, что увеличение содержания экстрагента в органической фазе от 0 до 0,1 M приводит к повышению извлечения иридия, которое в интервале 0,05—0,1 M практически уже не изменяется, поэтому в дальнейших опытах была выбрана концентрация экстрагента 0,1 M .

На рис. 1 приведены экспериментальные данные, иллюстрирующие влияние кислотности водной фазы в интервале концентраций H_2SO_4 0,2—7,0 M на экстрагируемость $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$. Максимальное извлечение иридия в органическую фазу для всех экстрагентов достигается при экстракции из 0,2—1,0 M раствора серной кислоты и составляет 100%. С ростом концентрации H_2SO_4 в водной фазе до 3,0 M степень извлечения иридия незначительно падает, дальнейшее уменьшение этого параметра обусловлено, по-видимому, конкурирующим действием серной кислоты, однако даже при ее концентрации 5,0 M процент извлечения достаточно высок (ДДА — 97,5%, ЦП — 66,8%, ДОА — 45,7%, ТОА — 43,8%). При использовании в качестве экстрагента *n*-додециламина количественная экстракция иридия в органическую фазу наблюдается в области 0,2—4,0 M H_2SO_4 и даже из 7,0 M ее раствора извлечение иридия находится на уровне 62,5%.

Определенный интерес представляет изучение зависимости степени извлечения иридия от концентрации в растворе сульфат-иона, который, участвуя в экстракционном равновесии и тем самым оказывая конкурирующее действие по отношению к экстрагируемому иону $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$, существенным образом может влиять на распределение последнего между водной и органической фазами. Изменение концентрации ионов SO_4^{2-} в наших опытах осуществлялось введением в раствор необходимого количества сульфата натрия. Как видно из данных рис. 2, увеличение концентрации сульфат-иона в водной фазе до 200 г/л не влияет на величину экстракции иридия *n*-додециламином, которая остается равной 100%. В случае же ТОА и ДОА наблюдается понижение процента извлечения иридия в органическую фазу до 68,5 и 62,0% соответственно.

Электронные спектры поглощения (э.с.п.) растворов оксидисульфата иридия (III, III, IV) в 1,0 M H_2SO_4 до и после экстракции совершенно идентичны ($\lambda=705 \text{ нм}$, $\epsilon=890$), что свидетельствует о присутствии в них одной и той же химической формы иридия (рис. 3). Э.с.п. равновесной органической фазы после экстракции три-*n*-октиламином имеет вид спектра сернокислого раствора исходного $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$, но характеризуется незначительным сдвигом в более коротковолновую область максимума полосы поглощения ($\lambda=702 \text{ нм}$) и несколько заниженным значением коэффициента экстинкции, рассчитанного на атом иридия, при данной длине волны ($\epsilon=805$), что обусловлено, по-видимому, влиянием органического растворителя и внешнесферного заместителя экстрагируемого комплекса. Из рассмотрения спектров поглощения (рис. 3) можно сделать вывод, что внутренняя сфера $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ в процессе его экстракции ТОА не меняется. Для подтверждения этого, а также чтобы выяснить состав и строение соединения иридия, переходящего в органическую фазу при экстракции три-*n*-октиламином, мы его выделили в индивидуальном состоянии и исследовали различными методами. Синтезированный комплекс имеет состав, отвечающий формуле $[(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{NH}]_4[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$, т. е. в данном случае процесс экстракции идет, очевидно, по механизму внешнесферного замещения, а равновесие реакции комплексоб-

разования в общем виде можно записать следующим уравнением:



На основании данных, представленных на рис. 1, 2 и 4, можно проследить влияние природы и строения экстрагентов на экстракцию рассматриваемого сульфато-комплекса иридия. Все изученные экстрагенты можно расположить по их экстракционной способности в следующий ряд: ДДА > ЦП > ДОА > ТОА. Однако положение аминов в этом ряду зависит от содержания сульфат-иона в водной фазе. Так, при концентрации H_2SO_4 более 5,0 М извлечение иридия в органическую фазу растет при переходе от ДОА к ТОА и далее к ЦП.

При переработке иридийсодержащих растворов часто приходится сталкиваться с операциями, связанными с их длительным нагреванием, что может оказывать существенное влияние на химическое состояние иридия в таких растворах, а следовательно, и на экстракцию. Поэтому представлялось интересным изучить зависимость извлечения $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ в органическую фазу от температуры и времени выдержки его сернокислых растворов перед экстракцией. Оказалось, что относительно устойчивый при нормальных условиях анион оксодисульфата иридия (III, III, IV) в водных растворах серной кислоты в процессе их выдержки при температуре 75°С гидролизуетсЯ с образованием в водной фазе плохо экстрагируемых химических форм, чем и можно объяснить падение извлечения иридия во времени из 0,25 и 1,0 М серной кислоты ДДА и ТОА (рис. 4). Например, в случае 1,0 М H_2SO_4 процент извлечения иридия за три часа уменьшается с 100% для ТОА до 22,7%, а для ДДА до 75%, первый перестает экстрагировать иридий практически через 18 час., тогда как второй извлекает его на 20%.

Итак, изучена экстракция иридия в форме $[\text{O} \cdot \text{Ir}_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{4-}$ различными азотсодержащими экстрагентами из сернокислых растворов. Установлено, что экстракция иридия растет в ряду: третичный < вторичный < первичный амин, причем последний количественно извлекает иридий в указанной форме в широком диапазоне концентраций серной кислоты от 0,2 до 4,0 М.

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

Поступило
3 IX 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Федоренко, Т. И. Иванова, ЖНХ, т. 10, 721 (1965).
- ² Л. М. Гиндин, С. Н. Иванова и др., ЖНХ, т. 10, 502 (1965).
- ³ В. Ф. Борбат, В. И. Долгих и др., Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, № 1, 49 (1969).
- ⁴ Е. А. Белоусов, Н. Н. Вольгин, там же, № 5, 72 (1970).
- ⁵ E. W. Berg, J. R. Sanders, Anal. chim. acta, v. 38, 377 (1967).
- ⁶ Г. В. Кузмичев, Б. П. Бледнов, В. сб.: Поведение благородных металлов в некоторых металлургических процессах, Красноярск, 1969, стр. 8.
- ⁷ W. J. Maes, G. L. Votaw et al., Anal. Chem., № 12, 1775 (1961).
- ⁸ П. И. Бобиков, В. Ф. Борбат и др., Изв. высш. учебн. завед., Цветная металлургия, № 3, 29 (1964).
- ⁹ В. Ф. Борбат, ЖНХ, т. 12, 1983 (1967).
- ¹⁰ Э. Е. Раковский, С. И. Гинзбург, М. И. Старожицкая, Тр. ЦНИГРИ, в. 107, 132 (1973).
- ¹¹ С. И. Гинзбург, В. сб.: Химия платиновых и тяжелых металлов, М., «Наука», 1975, стр. 49.
- ¹² Н. К. Пшеницын, С. И. Гинзбург, Л. Г. Сальская, В. сб.: Анализ благородных металлов, М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 48