Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 54–57.

Извлечение и концентрирование разнозарядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами

И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь

Донецкий национальный университет

Изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов C_{12}–C_{18}, разнорадикальных третичных алкиламинов с их способностью экстрагировать $[RhCl_6]^{3-}$, $[RuCl_6]^{3-}$. Предложена экстракционная система изопропанол–сульфат аммония–вода для избирательного извлечения и экстракционно-фотометрического определения рутения. Предел обнаружения составляет 0,07 мкг/см^3, относительное стандартное отклонение – 0,03, продолжительность определения – 20 мин.

Величина заряда ацидокомплекса, природа и строение радикала органического катиона, стерические факторы, сольватация и др. оказывают значительное влияние на извлечение и разделение простых и комплексных анионов [1,2].

Состояние родия (III) и рутения (III) в концентрированных растворах кислот в виде высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) $[RhCl_6]^{3-}$, $[RuCl_6]^{3-}$ является доминирующим при разложении проб, содержащих платиновые металлы. В роданидных растворах образуются разнозарядные комплексы состава $[Me(SCN)_n]^{(3-n)+}$, где n=1–6. Экстракцию хлоридных и роданидных комплексов платиновых металлов трибутилфосфатом, метилизобутилкетоном, алкиламинами различных структур применяют для их разделения и экстракционно-фотометрического определения [3–7].

Предложен способ извлечения рутения (III), основанный на его экстракции из роданидных растворов этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем в присутствии высаливателя с последующим фотометрическим определением в органической фазе [8].

В данной работе изучены закономерности, связывающие строение и свойства первичных алкиламинов нормального строения C_{12}–C_{18}, разнорадикальных третичных алкиламинов в хлороформе с их способностью экстрагировать ВЗА родия (III) и рутения (III) из хлоридных растворов. Изучен предположительный механизм экстракции роданидных комплексов рутения (III) изопропиловым спиртом и разработаны ускоренные методики экстракционно-фотометрического определения его в растворах.

Материалы и методы исследования.

Использовали н-додециламин, н-октадециламин, диметил-н-додециламин, три-н-октиламин (ТОА), трибензиламин (ТБА), этиловый спирт ректификованный, изопропиловый спирт, ацетон, полиэтиленгликоль (ПЭГ-115), роданид калия, сульфат аммония квалификации ч.д.а., х.ч., о.с.ч. Стандартный раствор рутения готовили из хлорида рутения (III), родия – из Na_3RhCl_6. Роданидный комплекс рутения (III) в синей форме получали по методике [6]. Фотометрическое определение проводили на колориметре концентрационном КФК-3, атомно-абсорбционное – на спектрофотометре "Сатурн-3". ИК-спектры записывали на спектрофотометре Specord-75 IR, спектры поглощения – на спектрофотометре "Scinco" серии S-2100 с диодноматричным детектором.

Результаты и их обсуждение

Образование экстрагируемых соединений хлоридных комплексов родия (III), рутения (III) с жидкими анионообменниками может протекать по реакциям ионного обмена, комплексов внедрения или по ряду одновременно протекающих этих реакций [4,5]. Изучено влияние структуры жидких анионообменников на экстракцию $[RhCl_6]^{3-}$ и $[RuCl_6]^{3-}$. Концентрация родия (III) и рутения (III) в водной фазе составляет 0,002 моль/дм^3. Родий (III) и рутений (III) в условиях образования ВЗА [4] экстрагируются н-додециламином в хлороформе на 88 и 80% из 6 моль/дм^3 и 10 моль/дм^3 растворов HCl соответственно. Показано, что извлечение $[RhCl_6]^{3-}$

© И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтарь

хлоридом н-додециламина наблюдается также из растворов, содержащих смесь 6 моль/дм^3 LiCl и 1 моль/дм^3 HCl. Третичные алкиламины типа три-н-октиламина, трибензиламина не экстрагируют ВЗА родия (III) и рутения (III) в изученных условиях. Уменьшение объема радикалов третичных алкиламинов путем замены двух алкилрадикалов на метильные позволяет снизить стерические эффекты и использовать разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-н-додециламина для извлечения ВЗА родия (III) и рутения (III) с сосредоточенным зарядом, ранее не применяемые для этих целей. Степень извлечения $[RhCl_6]^{3-}$ хлоридом диметил-н-додециламина составляет 56%. Использование ТОА в качестве экстрагента позволяет отделять родий (III) и рутений (III) от двухзарядных ацидокомплексов платины (II), палладия (II). Механизм экстракции представлен на примере родия (III) с н-додециламином. Экстракция хлоридных комплексов родия (III) н-додециламином описывается уравнением:

$$3C_{12}H_{25}NH_3Cl_{(o)} + RhCl_6^{3-} \leftrightarrow (C_{12}H_{25}NH_3)_3[RhCl_6]_{(o)} + 3Cl^-$$

Максимумы полосы поглощения комплекса родия (III) с хлорид-ионами находятся в водной и органической фазах при длине волны 412 и 518 нм, что соответствует иону $[RhCl_6]^{3-}$ [3] (рис. 1). Увеличение светопоглощения комплекса в экстракте по сравнению с водным раствором можно объяснить сольватацией и стабилизацией его в органической фазе. Методом молярных отношений и анализом насыщенной органической фазы установлено, что $[RNH_3^+]:[Rh^{3+}]$ = 3:1. В ИК-спектрах экстрактов родия (III) наблюдаются полосы поглощения 1500 см$^{-1}$ и 1585 см$^{-1}$, характерные для алкиламмониевого катиона, и отсутствуют полосы деформационных (1620 см$^{-1}$) и валентных (3380 и 3450 см$^{-1}$) NH_2-группы. Данные по ИК-спектрам указывают на присутствие в ассоциате катиона н-додециламмония. Аналогично установлен состав для экстрагируемого ассоциата хлоридного комплекса рутения (III) – $(C_{12}H_{25}NH_3)_3[RuCl_6]$.

В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности условий труда изучена экстракция роданидных комплексов рутения (III) и родия (III) в расслаивающихся водных системах. Высокозарядные хлоридные комплексы родия (III) и рутения (III) не извлекаются водорастворимыми экстрагентами в оптимальных условиях их образования в водной фазе. Замена хлорид на роданид-ионы приводит к образованию в водной фазе разнозарядных анионных комплексов и способствует извлечению их водорастворимыми экстрагентами [3]. Исследования проводили в присутствии высаливателя сульфата аммония, выбор которого обусловлен устойчивостью ацидокомплексов платиновых металлов в последовательности соответствующих лигандов: SO_4^{2-}<Cl^-< Br^- < SCN^- [4]. Экстракцию роданидных комплексов рутения (III) проводили в оптимальных условиях его образования в водной фазе: pH=2, C(SCN^-) =0,4 моль/дм^3 [6]. Роданидный комплекс рутения (III) и родия (III) экстрагируется этиловым, изопропиловым спиртами, ацетоном, полиэтиленгликолем на 99–100%. Быстрое и четкое разделение фаз происходит при концентрации сульфата аммония 1,3–3,2 моль/дм^3 и соотношении водной и органической фаз 3:1 для рутения (III), для родия (III) – 2:1.

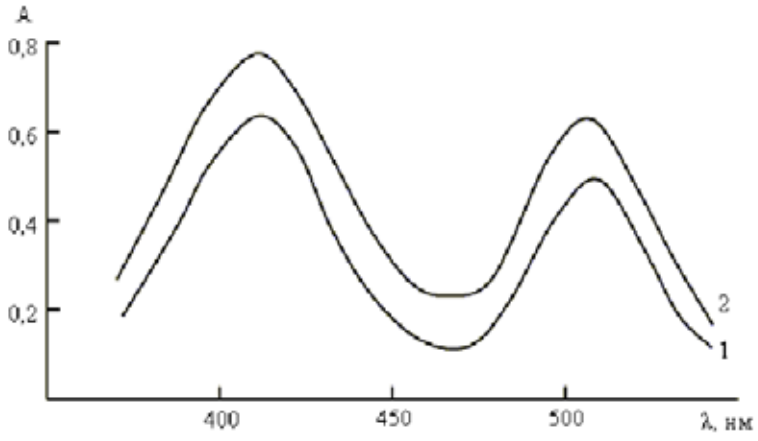

Рис.1. Спектры поглощения хлоридного комплекса родия C(Rh^{3+}) = 0,002, C(HCl) = 6 моль/дм^3
1 – водная фаза; 2 – органическая фаза

Исследовали влияние кислотности, концентрации роданид-ионов, экстрагента, времени экстракции на полноту извлечения роданидных комплексов рутения (III). В делительную воронку помещали раствор, содержащий 0,1 мг рутения (III), добавляли необходимый для расслоения фаз объем насыщенного раствора сульфата аммония, переменные количества концентрированной соляной кислоты и роданида калия, дистиллированную воду для достижения объема водной фазы 15 см^3, 5 см^3 изопропанола. Установлено, что экстракционное равновесие достигается в

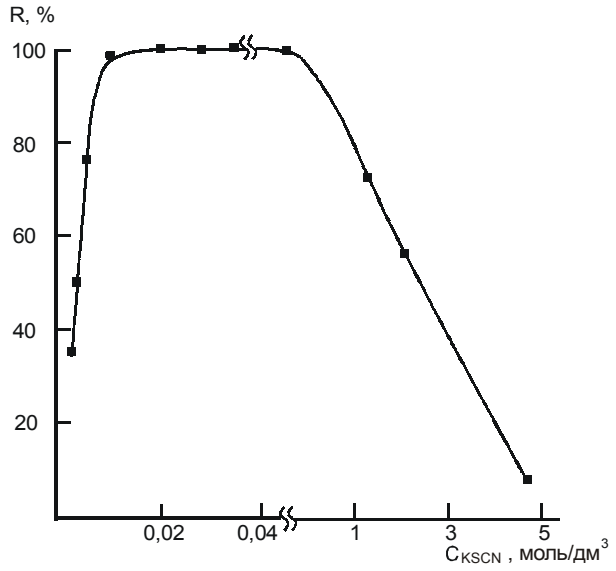

Рис. 2. Зависимость степени извлечения роданидных комплексов рутения (III) от концентрации роданида

течение 2 минут. Практически полное извлечение роданидных комплексов рутения наблюдается в оптимальных условиях его образования при pH=2. После образования комплекса концентрацию соляной кислоты можно варьировать в пределах от 0,1 до 2,0 моль/дм^3. Роданидный комплекс рутения (III) практически полностью извлекается в диапазоне концентраций роданид-ионов 10^{-2}–0,4 моль/дм^3 (рис. 2). В отсутствие роданид-ионов рутений (III) в этих условиях не извлекается. Снижение степени извлечения рутения (III) с увеличением концентрации роданид-ионов >1 моль/дм^3, возможно, связано с образованием высокозарядного ацидокомплекса $[Ru(SCN)_6]^{3-}$ или конкурентным влиянием лиганда. Из концентрированных растворов роданид-ионов 5–10 моль/дм^3 рутений (III) не извлекается в отличие от роданидных комплексов цинка (II) и палладия (II), образующих в водных растворах одно- и двухзарядные ацидокомплексы $[Zn(SCN)_3]^-$ $[Zn(SCN)_4]^{2-}$, $[Pd(SCN)_4]^{2-}$. Это является основой для экстракционного разделения роданидных комплексов металлов.

Экстракция роданидного комплекса рутения (III) изопропиловым спиртом в общем виде описывается уравнением:

$$[MRu(SCN)_n \cdot mH_2O] + M_2SO_4 \cdot kH_2O + yH_2O \cdot zC_3H_7OH \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons [MRu(SCN)_n \cdot yH_2O \cdot zC_3H_7OH] + M_2SO_4 \cdot (m+k)H_2O,$$

где M – NH_4^+, H^+.

В спектрах поглощения экстрактов наблюдается максимум поглощения при λ = 585 нм, характерный для $[Ru(SCN)_4]^-$ [6] (рис. 3). Механизм экстракции ассоциата рутения (III) изучен методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры экстрактов и чистого изопропанола регистрировали в области 4000–600 см$^{-1}$ в кюветах с окошками из бромида калия. По сравнению со спектром чистого изопропанола наблюдается существенное уширение полос в области 3200, 1600–1400 см$^{-1}$, обусловленное образованием водородной связи оксония с OH-группами изопропанола. Можно предположить экстракцию роданидного комплекса рутения (III) изопропанолом в виде ассоциата. Количество молекул спирта, входящих в состав экстрагируемого соединения, определяли методом сдвига равновесий. Зависимость степени извлечения рутения (III) от

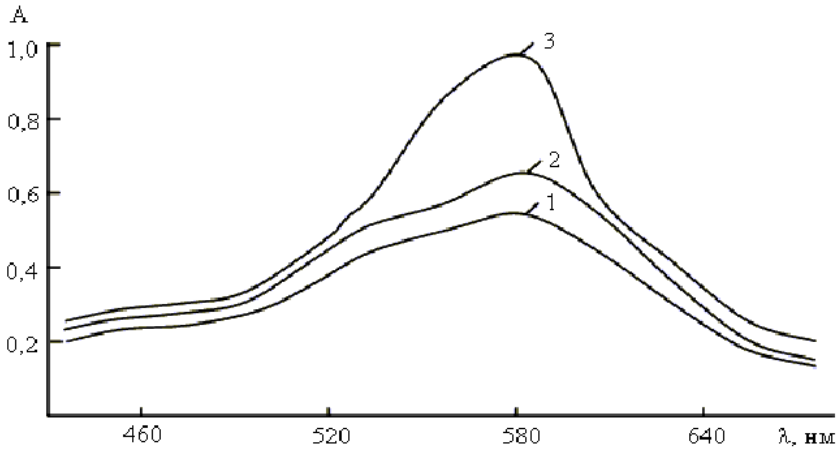

Рис. 3. Спектры поглощения роданидных комплексов рутения (III) водорастворимыми экстрагентами
$C(Ru^{3+}) = 2 \cdot 10^{-4}$, $C(SCN^-) = 0{,}07$ моль/дм^3
1 – этиловый спирт; 2 – изопропиловый спирт; 3 – ацетон

Таблица. Правильность экстракционно-фотометрического определения рутения (III) в двухфазных водных системах (P = 0,95)

Экстрагент	n	Введено	Найдено, (c ± δ)	S_r
		мг/дм^3		
Полиэтиленгликоль (ПЭГ-115)	9	0,24	0,24±0,01	0,046
Изопропанол	10	0,14	0,14±0,01	0,032

концентрации изопропанола изучали из толуольно-спиртовых смесей. Толуол не экстрагирует роданидный комплекс рутения (III). В органическую фазу, возможно, извлекается соединение состава $M[Ru(SCN)_4 \cdot 5C_3H_7OH \cdot yH_2O]$, где M – NH_4^+, H^+. Значение константы экстракции ассоциата составляет $lgK_{ex} = 2,96 \pm 0,12$.

Результаты проведенных исследований использовали для экстракционно-фотометрического определения рутения (III) и отделения его от других элементов. В изученных условиях не извлекаются Pt (II), Sc (III), Ce (III), Zr (IV), Hf (IV) и другие соединения металлов, образующие малоустойчивые роданидные комплексы или высокозарядные сульфатные ацидокомплексы типа $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$, $[Zr(SO_4)_4]^{4-}$. Родий (III) извлекается на 10%, палладий (II) экстрагируется практически полностью, но они не мешают экстракционно-фотометрическому определению рутения (III). Мешающее влияние железа (III) устраняли прибавлением фторида натрия. Разработана методика экстракционного отделения рутения (III) от родия (III) с применением изопропилового спирта. Содержание родия в органической фазе определяли атомно-абсорбционным методом. Установлено, что в 2 моль/дм^3 растворе HCl и 0,4 моль/дм^3 KSCN рутений (III) извлекается изопропиловым спиртом на 99%, а родий (III) – на 10%. Фактор разделения рутения (III) и родия (III) составил 100.

Правильность разработанной методики экстракционно-фотометрического определения рутения (III) оценена методом "введено-найдено" на модельных растворах (табл.). Предел обнаружения составляет 0,07 мкг/см^3. Относительное стандартное отклонение – 0,03–0,05. Продолжительность определения составляет 20 минут.

Литература

1. *Шевчук И.А.* Экстракция органическими основаниями. – Киев.: Вища школа, 1978.
2. *Шевчук И.А., Симонова Т.Н.* Экстракция соединений цветных и редких металлов из карбонатных, серусодержащих и галогенидных растворов. – Донецк.: ДонГУ, 1999.
3. *Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др.* Аналитическая химия платиновых металлов. – М.: Наука, 1972.
4. *Золотов Ю.А.. Варшал Г.М., Иванов В.М.* Аналитическая химия металлов платиновой группы. – М.: Едиториал УРСС, 2003.
5. *Большаков К.А., Синицын Н.М., Буслаева Т.М., Ивченко А.П.* // Доклады АН СССР. – 1980. – **251**, № 6. – С. 1406–1409.
6. *Бакырджиева В.К., Иванов Н.А.* // Журнал аналит. химии. – 1989. – **44**, № 5. – С. 899–905.
7. *Al-Bazi S.J., Chow A.* // Talanta. – 1984. – **31**. – P. 815–836.
8. Пат.Укр. № 3885, МПК G01N 33/20 .Способ извлечения рутения (III) / *Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С.* – Опубл. 15.12.2004. Бюл. № 12.