

УДК 542.01: 541.49

Реэкстракция Pt, Rh, Ir, Ru из органических сульфидов при воздействии ультрафиолетового света

В. В. ПАТРУШЕВ, Л. П. БУЛГАНИНА, Т. Н. ПАТРУШЕВА, С. В. ОСТАНОВА

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: pat@ire.krgtu.ru*

(Поступила 27.10.04; после доработки 20.06.05)

Аннотация

Представлены результаты исследований реэкстракции Pt, Ir, Rh и Ru из органических сульфидов водными растворами ряда реагентов под воздействием ультрафиолетового (УФ) света. Показано, что УФ-свет оказывает существенное влияние на реэкстракцию металлов платиновой группы. Осуществлено отделение Rh и Ru от Pt и Ir раствором нитратов натрия, аммония и ронгалитом в соляной кислоте. Облучение УФ-светом системы экстракта органических сульфидов и соляной кислоты позволяет отделить иридий от остальных платиноидов и селективно реэкстрагировать родий раствором гипохлорита натрия. Обсуждается механизм активирования процесса реэкстракции при облучении УФ-светом, который заключается в лабильзации комплексов и восстановлении центрального атома до более низких степеней окисления.

ВВЕДЕНИЕ

Органические сульфиды (ОС) экстрагируют хлорокомплексы Pt(II, IV) при температуре 100 °С, Rh(III) – 150 °С, Ru(III) – свыше 150 °С, Ir – 130 °С. Избирательно при экстракции с использованием ОС металлы платиновой группы (МПП), исключая палладий, выделить невозможно. Экстракция Pt(II) сульфидами при 80 °С характеризуется низкой степенью извлечения в экстракт (до 78 %), соэкстракцией рутения (до 10 %) и родия (до 5 %). Если осуществлять глубокую экстракцию Pt(II) при температуре 100 °С, то в экстракт перейдут также ее спутники: Rh(III) – на 20 %, Ru(III) – на 30 % и Ir(III) – примерно на 3 %. В результате возможно получать коллективный экстракт платины и ее спутников без эффектов разделения [1].

В связи с этим селективная экстракция каждого платиноида с использованием ОС связана либо с его недоэкстракцией, либо с соэкстрагируемостью всех платиноидов. Поэтому объектом исследования выбран экстракт суммы Pt, Rh, Ru, Ir, который далее разделяется на стадиях реэкстракции.

В работе [1] обсуждается реэкстракция металлов платиновой группы (МПП) из экстрактов ОС аммиаком и водными растворами сульфидов щелочных металлов. Авторы отмечают, что процесс характеризуется низкими коэффициентами разделения и высокими температурами реэкстракции. Так, реэкстракция Pt, Rh и Ru растворами сульфидов щелочных металлов возможна лишь при температуре 90–110 °С и длительном контакте фаз, а Ir полностью реэкстрагируется только при 130–140 °С. Данный реагент позволяет получить концентрат суммы сульфидов МПП без разделения на индивидуальные металлы.

В качестве коллективного реэкстрагента может быть использован также металлический цинк. Цементация всех МПП цинком из экстрактов проходит успешно с получением концентрата благородных металлов, однако факторы разделения отсутствуют.

В связи с тем что на стадии экстракции глубоко разделить платиновые металлы невозможно, проблема их разделения решена нами в процессе реэкстракции различными реагентами с использованием УФ-света для лабильзации комплексов.

Фотохимия комплексов платиновых металлов представляет научный и практический интерес. Ранее достаточно подробно были изучены аминокомплексы металлов первого переходного ряда, а также подобные соединения родия и платины. В ряде работ [2–5] отмечено значительное ускорение реакций обмена и гидролиза в комплексах Pt(IV) под действием УФ-света.

Особенности фотохимии аминокомплексов Pt, Rh исследованы в работе [6]. Авторы установили, что в комплексах Rh(III) независимо от энергии возбуждения протекают только реакции замещения.

Тип превращений комплексов платины (IV) зависит от энергии света, структуры комплекса и состава координационной сферы.

Фотохимия смешанных ацидоаминных комплексов платины (IV) характеризуется протеканием двух основных типов реакций: окисления – восстановления и замещения.

Скорость фотовосстановления центрального атома возрастает с увеличением энергии света. Таким же образом зависит от энергии света и скорость замещения ацидолигандов. Установлено влияние структуры комплекса, природы аминного лиганда и кислотной группы на скорость окислительно-восстановительных реакций и реакций фотозамещения лигандов. Сделан вывод о том, что первичным актом, ответственным за типы наблюдавшихся фотохимических превращений комплексов платины (IV), является гомолитический разрыв связи металл – лиганд.

Исследованию фотохимических реакций и реакций изотопного обмена некоторых нитрозокомплексов посвящена работа [7], в которой приведены результаты, свидетельствующие о том, что такие комплексы, как $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$, способны присоединять ионы OH^- , SH^- в присутствии УФ-света с образованием соединений $[\text{Ru}(\text{NO}_2\text{H})\text{Cl}_5]^{3-}$, $[\text{Ru}(\text{NOSH})\text{Cl}_5]^{3-}$. Однако ранее считалось [8], что они не вступают в подобные реакции.

Нами проведены исследования по влиянию УФ-облучения на реэкстракцию платиновых металлов из растворов ОС. К процессам реэкстракции УФ-облучение применяется впервые. В работе рассмотрена принципиальная возможность использования УФ-света для ускорения протекания изучаемых

реакций и выделения металла непосредственно из экстракта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для проведения исследований в качестве источника УФ-света применена ртутная кварцевая лампа ПРК-2, максимальная относительная энергия которой при длинах волн УФ-спектра 365–366.3 нм составляет 100 ед. В качестве реэкстрагентов использованы реагенты, которые при нормальных условиях не извлекают платиновые металлы. В кварцевые делительные воронки помещали экстракт металла (ДПС в толуоле) и водную фазу ($V_o : V_v = 1 : 1$).

Концентрация каждого металла платиновой группы в экстракте составляла $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Групповой экстракт получали экстракцией хлорокомплексов платиновых металлов дипропилсульфидом в толуоле при 150 °С в автоклаве. Экстракты смешивали с водными растворами соответствующих реэкстрагентов, встряхивали, затем двухфазную систему подвергали УФ-облучению. Расстояние от источника УФ-света до исследованных образцов 15–20 см. Облучение проводилось до обесцвечивания органического слоя. Затем реэкстракцию повторяли еще раз со свежей порцией реэкстрагента.

После облучения в течение определенного времени органическая и водная фазы разделялись и анализировались на содержание платиновых металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований (табл. 1) показывают, что УФ-свет оказывает существенное влияние на протекание реакций реэкстракции.

Без воздействия УФ-света заметного перехода металла в раствор чаще всего не происходит, а при облучении УФ-светом реакция идет так же быстро, как и при нагревании или при использовании окислительно-восстановительных систем. Установлено, что скорость и глубина реэкстракции металлов при облучении проб зависят от природы реэкстрагента, находящегося в контакте с органи-

ТАБЛИЦА 1

Показатели реэкстракции Pt, Rh, Ir, Ru

Реэкстрагент	Время реэкстракции, мин	Концентрация реэкстрагента	Степень извлечения металла*, %			
			Pt	Rh	Ir	Ru
NH ₄ OH	15	7 М	100/48.0	100/0	100/0	100/13.0
	480	7 М	100/100	100/0	100/0	100/50.0
(NH ₄) ₂ CO ₃	40	1 М	100/0	100/0	100/0	100/0
	120	1 М	100/0	100/0	100/0	100/0
NaOCl	60	1 М	100/0	100/0	100/0	100/80.0
	120	Актив. Cl ₂	100/0	100/0	100/0	100/98.1
Thio + HCl	6	0.5 М Thio в 2 М HCl	100/74.4	-/0	-/0	-/3.3
	10		100/100	-/0	-/0	100/9.9
	20		100/100	-/0	-/0	100/24.4
	90		100/100	-/0	-/0	100/-
	180		100/100	100/0	100/0	100/-
NaNO ₃ или NH ₄ NO ₃ в HCl	30	8 М в 7 М HCl	0/0	0/65.1	0/0	100/91.0
	60		12/0	100/85.0	0/0	100/100
	120		18.3/0	100/100	0/0	100/100
Ронгалит	120	1 М в 2 М HCl	0/0	100/0	100/0	100/0
NaClO ₃	240	0.4 М	0/0	100/0	100/0	100/0
Na ₂ S ₂ O ₅ ,	60	Насыщ. р-р	0/0	100/0	100/0	100/0
Na ₂ SO ₃	480		0/0	100/0	100/0	100/0
HCl	20	6–7 М	0/0	0/0	100/0	0/0
	600		11.8/0	100/0	100/0	100/0
(NH ₄) ₃ PO ₄	480	1 М	100/0	100/0	100/0	0/0

*Первое значение – при УФ-облучении, второе – без облучения.

ческой фазой. Примечателен тот факт, что соляная кислота (6–7 моль/дм³), которая без облучения не взаимодействует, например, с иридием, в растворах органических моносульфидов даже в жестких условиях (~100 °С), под действием УФ-света выделяет его весьма эффективно. Полный переход иридия в водную фазу осуществляется за 10 мин.

Если в качестве реэкстрагентов используются кислые растворы гидросиламина, тиоцианата аммония и тиосульфата натрия, то реакция не ускоряется. Следовательно, используя УФ-свет в сочетании с разными по природе реэкстрагентами, можно осуществлять количественное выделение металлов из экстрактов, как селективное, так и коллективное. Так, использование при фотохимическом процессе (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂CO₃, NH₄OH, NaOCl, тиомочевины позволяет выделять из органической фазы платину, родий, иридий

и рутений в виде растворимых в воде комплексных соединений.

Глубокая реэкстракция суммы родия, иридия, рутения и отделение их от платины могут быть осуществлены при обработке экстракта водными растворами Na₂S₂O₅, Na₂SO₃, NaClO₃. Для селективной реэкстракции родия и рутения и отделения их от платины, иридия при фотохимической реакции могут быть использованы растворы NaNO₃ или NH₄NO₃ и ронгалита в соляной кислоте с концентрацией 7 моль/дм³. Для избирательного и количественного выделения иридия из экстракта, содержащего другие платиновые металлы, в качестве реэкстрагента используется раствор соляной кислоты с концентрацией 6–7 моль/дм³.

Реэкстракция платиновых металлов аммиаком при облучении УФ-светом протекает с образованием аммиакатов [Pt(NH₃)₄]Cl₂, [Rh(NH₃)₆]Cl₃, [Ir(NH₃)₆]Cl₃, [Ru(NH₃)₆]Cl₃

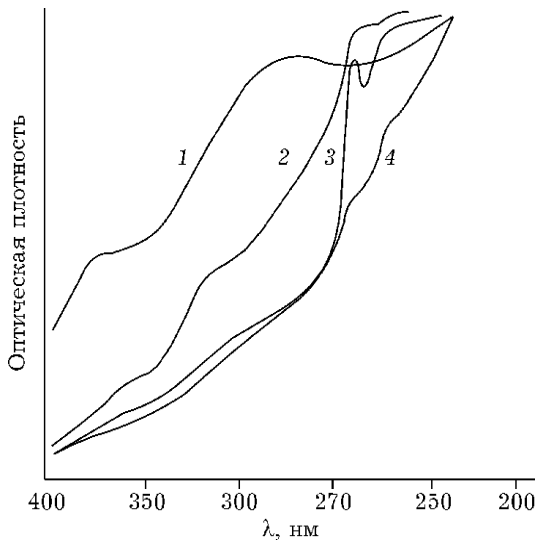


Рис. 1. Спектры поглощения аммиачных соединений Ru (1), Rh (2), Ir (3), Pt (4), полученных при реакстрации раствором NH_4OH . $T = 20\text{--}40^\circ\text{C}$.

(рис. 1). Рутений реакстрируется раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с образованием соединения «рутениевая красная» (рис. 2). Раствор соляной кислоты (7 моль/дм³) извлекает иридий в форме $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ (рис. 3, а). Родий реакстрируется щелочным раствором гипохлорита натрия с образованием синих растворов RhO_3^- , RhO_2^+ , RhO^{3+} (см. рис. 3, б). Реакстриция платины, родия, иридия и рутения

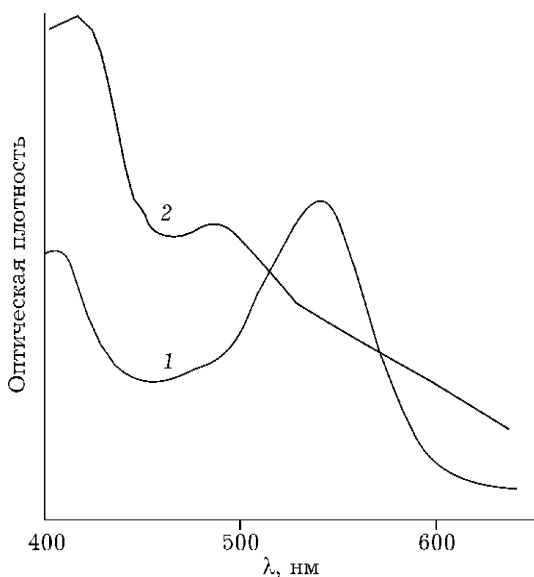


Рис. 2. Спектры поглощения «рутениевой красной» (1) после реакстрации $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{S}$ (раствор 1 М $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $T = 30\text{--}40^\circ\text{C}$) и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (2) (раствор 1 М NH_4OH , $T = 20\text{--}40^\circ\text{C}$).

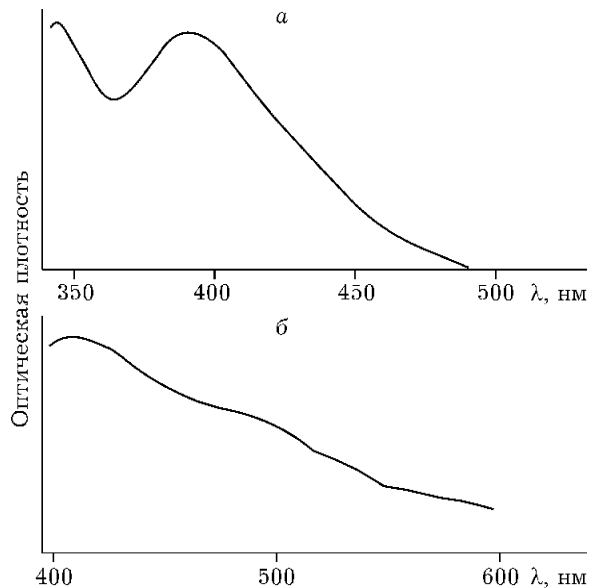


Рис. 3. Спектры поглощения: а – $\text{H}_3[\text{IrCl}_6]$, полученного при реакстрации $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{S}$ раствором 7 М HCl под воздействием УФ-света; б – комплекса родия, полученного при реакстрации $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{R}_2\text{S}$ системой $\text{NaOCl} \cdot \text{HCl}$. $T = 20^\circ\text{C}$.

ронгалитом сопровождается образованием осадков сульфидов.

Следовательно, УФ-облучение, оказывая значительное влияние на скорость реакстриции, не влияет на состав реакстрируемых соединений. Проведено облучение УФ-светом экстрактов без реакстригента. В зависимости от расстояния от источника света и продолжительности облучения проб из экстракта могут быть выделены соли различного состава и осуществлено фоторазложение солей с получением металла. Проведен химический анализ полученных солей и установлен их возможный состав. В табл. 2 приведены состав и свойства солей, выделенных из экстрактов.

По данным рентгенографического анализа, выделенные соли имеют аморфную структуру, металлический рутений – полуаморфную.

Из рутениевого экстракта нам удалось выделить соли RuCl_3 , RuCl_2 и частично металлический рутений. Из иридиевого экстракта получена соль IrCl_2 , из платинового – PtCl_4 , PtCl_2 , из родиевого – RhCl_3 (по данным химического анализа).

Можно предположить, что при УФ-облучении разложение комплексов в органической фазе протекает по реакциям

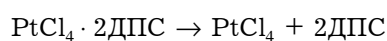
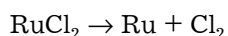
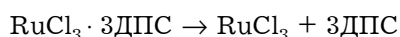
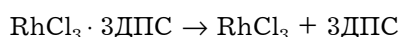
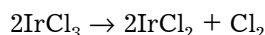
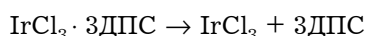
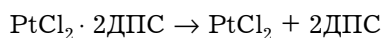


ТАБЛИЦА 2

Результаты выделения металлов из экстрактов при облучении УФ-светом

Тип экстракта	Время облучения, ч	Степень извлечения, %	Выделенный продукт		
			Состав	Химические свойства	Внешний вид кристаллов
PtCl ₂ · 2ДПС	6–8	~100	PtCl ₂	Не растворяется в воде и HCl, водный раствор со SnCl ₂ окрашен в желтый цвет	Зеленовато-желтые
RhCl ₃ · 3ДПС	4–5	~100	RhCl ₃	Не растворяется в воде и кислотах	Красные
IrCl ₃ · 3ДПС	7–9	~100	IrCl ₂	Не растворяется в кислотах, разбавленных щелочах	Серые
RuCl ₃ · 3ДПС	3–4	~100	RuCl ₃	Легко растворяется в воде с образованием красноватых растворов, при нагревании гидролизует с выделением Ru(OH) ₃	Черные

Примечание. *ДПС – дипропилсульфид.



Таким образом, по сравнению с известными методами переработки экстрактов облучение УФ-светом органических растворов позволяет:

а) проводить реэкстракцию при нормальных условиях, что существенно упрощает технологию получения чистых металлов;

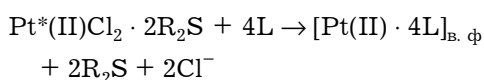
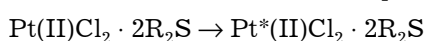
б) повышать степень извлечения и качество металла за счет избирательного выделения его при реэкстракции.

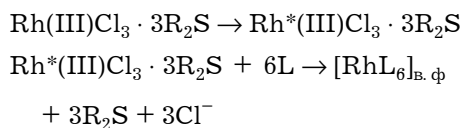
Следует отметить, что особенно перспективен этот способ в отношении рутения. Ряд реагентов в сочетании с УФ-светом может использоваться для аналитических целей. Например, тиомочевину можно использовать для определения рутения в растворах органических моносульфидов, а иридий определять в виде [IrCl₆]³⁻ (реэкстрагент – раствор 7 М HCl).

ВЫВОДЫ

Инициирование реакций реэкстракции (реакций внутрисферного замещения молекул R₂S на другие адденды) можно осуществлять не только термическим путем, использованием ускоряющих реагентов, но и фотохимически. Поскольку видимый свет не действует на рассматриваемые реакции, то активирование процесса реэкстракции осуществлялось УФ-светом от ртутно-кварцевой лампы ПРК-2. В этом случае реэкстракция протекала значительно эффективней, чем при термическом или окислительно-восстановительном воздействии. При УФ-облучении происходит лабилизация комплексов и отщепление R₂S из внутренней сферы экстрагированного комплекса (при фотовозбуждении связь Me–SR₂ ослабляется).

При фотохимическом возбуждении центральный атом – комплексообразователь, – находясь в возбужденном состоянии, приобретает большую способность к протеканию актов замещения – обмена по реакциям





где $\text{Pt}^*(\text{II})$ и $\text{Rh}^*(\text{III})$ – возбужденные состояния, L – атакующий лиганд (заряд у комплекса опущен). С другой стороны, поскольку свет является донором электронов для комплексов в органической фазе, а комплексы – акцептором электронов, то нельзя исключить возможность протекания редокс-процессов, что особенно характерно для рутения, проявляющего склонность к восстановлению до металла. Также установлено [6], что для фотохимии аминоккомплексов родия типа $[\text{RhA}_5\text{X}]^{2+}$, $[\text{RhA}_4\text{X}_2]^+$ реакции окисления – восстановления не характерны. Можно предположить, что протекание реакций реэкстракции под действием УФ-света вызвано фотопереносом электрона, что приводит к восстановлению центрального атома и образованию в органической фазе лабильного комплекса, в котором происходит отщепление молекул экстрагента.

В зависимости от природы среды и реэкстрагентов способность металлов к реэкстракции меняется, на чем основано их селективное разделение при совместном присутствии. Так, реэкстракция иридия (III) в среде 7 М HCl под действием УФ-света протекает легче по сравнению с Rh, Pt, Ru (количественное извлечение иридия осуществляется за 10 мин, а Rh, Ru, Pt не извлекаются совсем).

Быстрый переход иридия из органической фазы в водную по сравнению с родием, рутением и платиной обусловлен, вероятно, тем, что поглощение УФ-света иридием происходит интенсивнее, чем поглощение Rh, Pt, Ru и HCl. Кроме того, известно, что в сильно-кислой среде ионы хлора способны восстанавливать иридий. В нашем случае не исключена возможность восстановления иридия радикалом хлора, который образуется в растворе HCl.

Скорость протекания реэкстракции зависит от донорной способности лигандов-реэкстрагентов. Поэтому в данном случае можно говорить об образовании в органической фазе промежуточного соединения с лигандом-реэкстрагентом (вместо хлор-лиганда) во внутренней сфере.

С учетом взаимного влияния лигандов скорость замещения во внутренней сфере комп-

лекса будет зависеть и от того, какой лиганд находится в *транс*-положении к нему.

Найдено, что при фотохимической реэкстракции, как и термической, среда оказывает немалое влияние на лабилизацию связи Me–S. Например, эффективность действия тиомочевины на процесс реэкстракции Rh, Pt в среде HCl выше, нежели в воде.

Высокую эффективность процесса реэкстракции платиновых металлов при облучении можно объяснить и тем, что при УФ-облучении происходит активация и молекул реэкстрагента, т. е. усиление донорных свойств вступающих лигандов, что вызвано промежуточным образованием свободных радикалов.

Процесс фотохимической реэкстракции зависит и от природы экстрагента. Если лигандом является синтетический сульфид (ДПС, ДБС, ДГС), то реэкстракция протекает несколько быстрее, чем в случае нефтяных сульфидов.

Таким образом, суть механизма реэкстракции платиновых металлов при воздействии УФ-света заключается в лабилизации комплекса и восстановлении центрального атома – комплексообразователя – до более низких степеней окисления, т. е. перевод его в формы, более склонные к реакциям замещения – обмена.

Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки и РФФИ (грант № 05-05-97713).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. С. Чекушин, В. Ф. Борбат, Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами, Наука, Москва, 1984, 152 с.
- 2 R. Z. Rich, H. Toube, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 2068.
- 3 Ю. Н. Кукушкин, *Журн. неорганической химии*, 7, 7 (1962).
- 4 А. А. Гринберг, Ю. Н. Кукушкин, Там же, 6 (1961) 306.
- 5 Дж. Калверт, Дж. Питтс, *Фотохимия*, Мир, Москва, 1968, 672 с.
- 6 В. В. Ясинецкий, А. В. Лиганов, Г. А. Шагисултанова, Тез. докл. XII Всесоюз. Чернышевского совещания по химии комплексных соединений, Новосибирск, 1975, с. 126.
- 7 F. Bottomley, W. V. F. Brooks, S. G. Clarkson, S. B. Tong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 919.
- 8 С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская и др., *Аналитическая химия платиновых металлов*, Наука, Москва 1972, с. 28, 36, 124, 126.