УДК 542.61:543.70

ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) N-АЛЛИЛ-N'-(2-ЦИКЛОПЕНТ-1-ЕН-1-ИЛ-ФЕНИЛ)-ТИОМОЧЕВИНОЙ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© Н. Г. Афзалетдинова¹, Ш. М. Салихов^{1*}, Р. А. Хисамутдинов¹,
Р. Р. Зарипов², А. Г. Мустафин³, И. Б. Абдрахманов¹

¹Уфимский Институт химии Российской академии наук
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

²Башкирский государственный аграрный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450001 г. Уфа, ул. 50-летия Октября, 34.

³Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: Salikhov@anrb.ru

Исследована экстракция родия(III) из 2 моль солянокислых растворов N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевинной. Изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия, концентрации соляной кислоты, хлорид ионов, ионов водорода. Найдены оптимальные условия извлечения и установлено, что родий(III) экстрагируется по координационному механизму. Предложено уравнение экстракционного равновесия. Извлекаемый комплекс состава $[RhCl_3(H_2O)L_2]$ выделен и охарактеризован методами элементного анализа, электронной, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевина, экстракция родия(III), соляная кислота.

Ранее нами была изучена экстракция родия(III) из солянокислых растворов 1,3-диамил-2-имидазолидинтионом [1], сульфоксидами нефтяного происхождения и дигексилсульфоксидом [2]. С целью поиска новых экстрагентов для извлечения родия(III) из солянокислых растворов, нами изучена экстракция родия(III) N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевинной (L) из солянокислых растворов.

Результаты и обсуждение

Предварительными экспериментами были найдены оптимальные условия извлечения родия(III) изу-

чаемым реагентом. Коэффициент распределения иона металла $D_{Rh(III)}$ ($D_{Rh(III)} = C_{Rh(III),org}/C_{Rh(III),водн}$, где $C_{Rh(III),org} = C_{Rh(III),исх} - C_{Rh(III),водн}$) от концентрации соляной кислоты, раствором экстрагента (L) при увеличении концентрации соляной кислоты в интервале 0.5–2.0 моль растёт, что можно объяснить накоплением извлекаемой формы $[RhCl_5(H_2O)]$ (рис. 1). При дальнейшем увеличении концентрации кислоты до 3.0 моль коэффициент распределения родия(III) значительно снижается. По-видимому, это связано с накоплением трудно извлекаемого трехзарядного иона $RhCl_6^{3-}$ при большом избытке хлорид-ионов [3].

Рис. 1. Влияние концентрации соляной кислоты на $D_{Rh(III)}$. $C_L = 1 \cdot 10^{-1}$ моль, $C_{Rh(III)} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль, $t_{конт.} = 5$ ч).

Рис. 2. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения родия(III) из 2 моль/л солянокислого раствора. $C_L=1 \cdot 10^{-1}$ моль, $C_{\text{Rh(III)}}=8 \cdot 10^{-3}$ моль.

Рис. 3. Влияние концентрации ионов водорода на $D_{\text{Rh(III)}}$: ионная сила раствора $I=2$, $C_L=1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, $C_{\text{Rh(III)}}=0.015$ моль/л.

Зависимость коэффициента извлечения родия(III) реагентом от времени контакта фаз (рис. 2) указывает на то, что экстракционное равновесие устанавливается в пределах 3.5 ч. Медленная кинетика достижения экстракционного равновесия характерна для извлечения родия(III) по механизму внедрения донорных атомов серы экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия(III).

Исходя из выше изложенного, все эксперименты по экстракции родия(III) проводили в опти-

мальных условиях – из 2.0 моль солянокислых растворов и времени контакта фаз 3.5 ч.

Для подтверждения механизма экстракции иона металла экстрагентом была изучена зависимость коэффициента распределения родия(III) между водной и органической фазами от концентрации ионов водорода (ионная сила раствора $I=2$ ($\text{NaCl} + \text{HCl}$, C_{HCl} изменяли от 0.5 до 2.0 моль – C_{NaCl} от 1.5 до 0.0 моль) (рис. 3). Логарифмическая зависимость $\lg D = f(\lg [\text{H}^+])$ характеризуется нулевым тангенсом угла наклона. Следовательно, экстракция родия(III) осуществляется в нейтральной форме.

Рис. 4. Влияние концентрации хлорид-ионов на $D_{\text{Rh(III)}}$: $C_{\text{L}}=1 \cdot 10^{-1}$ моль, $C_{\text{Rh(III)}}=4 \cdot 10^{-3}$ моль.

Влияние концентрации хлорид-ионов на извлечение родия (III) из 2 моль солянокислых растворов представлено на рис. 4. С повышением концентрации NaCl коэффициент распределения родия(III) уменьшается. Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Rh(III)}} - f(\lg[\text{Cl}^-])$ равен -2 . Это указывает на замещение двух ионов хлора во внутренней координационной сфере иона родия(III) на два атома тиокетонной серы молекулы экстрагента.

Были сняты изотермы экстракции родия(III) из 2 моль. Сольватное число q , определенное по методу сдвига равновесия, равно 2 (рис. 5), что свидетельствует об образовании в органической фазе извлекаемого соединения с соотношением Rh(III) : L = 1 : 2.

Для выяснения механизма экстракции родия(III) изучаемым реагентом извлекаемое соединение было выделено и охарактеризовано. По результатам элементного анализа соотношение $n(\text{Rh}):n(\text{Cl}):n(\text{N}):n(\text{S})$ составляет 1:3:4:2, что соответствует составу $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$.

Удельная электропроводность раствора соединения в сухом ацетоне (0.001 моль), определенная кондуктометрическим методом, близка к нулю ($5-8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$), что свидетельствует об извлечении родия(III) в нейтральной форме. Были зарегистрированы спектры ЯМР ^{13}C экстрагента, его экстракта с соляной кислотой и экстрагируемого комплекса с родием(III) в хлороформе, выделенных из 2.0 М HCl при времени контакта фаз равной 3.5 ч.

Следует отметить, что в экстракте с соляной кислотой по сравнению со спектром экстрагента изменений в химических сдвигах сигналов атомов углерода не наблюдается, что указывает на отсутствие протонизации экстрагента в данных условиях. Методом насыщения 0.1 моль раствора экстрагента в хлороформе, 2 моль раствором HCl выделить комплекс с соляной кислотой не удалось. По результатам элементного анализа экстрагируемого соединения содержание хлорид ионов не обнаружено.

Рис. 5. Влияние концентрации свободного реагента на $D_{\text{Rh(III)}}$. $C_{\text{Rh(III)}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль.

При сравнении значений химических сдвигов сигналов атомов углерода в спектрах ЯМР ^{13}C экстрагируемого комплекса состава $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}_2]$, со спектром экстрагента следует, что наибольшие изменения испытывает сигнал тиокетонного атома углерода в комплексе с родием(III) ($\Delta\delta_{\text{C}} = 22.1$ м.д.), что подтверждает координацию тиокетонного атома серы по родию(III).

Для подтверждения координации экстрагента с родием(III) по атому тиокетонной серы были записаны также и ИК спектры экстрагента и извлекаемого соединения. В ИК спектре экстрагируемого комплекса комбинационная полоса поглощения $\delta(\text{N}-\text{C}-\text{S}) + \nu(\text{C}=\text{S})$ при 1188 см^{-1} смещается в высокочастотную область на 40 см^{-1} , что свидетельствует об образовании координационной связи $\text{S} \rightarrow \text{Rh}$. Полосы поглощения при 438 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям $\nu(\text{Rh}-\text{S})$, при $430 - \nu(\text{Rh}-\text{O})$, при $345, 329$ и $320\text{ см}^{-1} - \nu(\text{Rh}-\text{Cl})$. Деформационные колебания воды $\delta(\text{HON})$ проявляются при 1616 см^{-1} в форме интенсивной полосы поглощения. Отнесения полос поглощения в ИК спектре выполнены в соответствии с литературными данными [4].

В 2 М растворе соляной кислоты хлорокомплексы родия(III) состава $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ являются преобладающими и характеризуются двумя полосами поглощения с максимумами в области $24500 (^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g})$ и $19800 (^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g})\text{ см}^{-1}$.

В видимой области спектра экстрагируемого комплекса в ацетонитриле имеются полосы поглощения с максимумом при 25650 см^{-1} ($^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$) и плечами при 26800 и $19400 (^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g})\text{ см}^{-1}$, соответствующие d-d-переходам. В ультрафиолетовой области спектра экстрагируемого комплекса (растворитель ацетонитрил) имеется совокупность диффузных полос с максимумами при 41000 и 36000 см^{-1} , соответствующих ППЗ $\text{Cl} \rightarrow \text{Rh}$ и $\text{S} \rightarrow \text{Rh}$. ЭСП выделенного экстрагируемого комплекса в видимой области спектра отличается от спектра иона пентахлороаквородата(III).

Наблюдаемые полосы поглощения согласуются с октаэдрической геометрией извлекаемого соединения.

На основании совокупности экспериментальных данных было предложено следующее уравнение экстракционного равновесия при извлечении родия(III) из 2.0 моль раствора соляной кислоты при $t_{\text{конт.}} = 3.5\text{ ч.}$:

Концентрационная константа экстракции родия(III) [моль] в изученной системе выражается как

$$K_{\text{конц.}} = \frac{C_{\text{Rh(III),орг}} [\text{Cl}^-]^2}{C_{\text{Rh(III),водн}} C_{\text{(L)}}}$$

где $C_{\text{Rh(III),водн}}$ и $C_{\text{Rh(III),орг}}$ – концентрации родия(III) в водной и органической фазах, соответственно, а $C_{\text{(L)}}$ – общая концентрация экстрагента.

Среднее значение концентрационной константы экстракции родия(III) $K_{\text{конц}}$ равно 317 ± 10 моль.

При сравнении концентрационных констант экстракции родия(III) N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевинной с данными по экстракции родия(III) растворами 1,3-диамил-2-имидазолидинтионом из 0.5 моль/л HCl (3478 ± 270), нефтяных сульфоксидов из 4 моль HCl (1784 ± 139) дигексилсульфоксида (74.7 ± 7) из 5 моль HCl в смеси п-ксилол с 15% деканола следует что исследованный нами экстрагент более эффективен, чем дигексилсульфоксид.

Таким образом, показано, что в исследованной экстракционной системе при времени контакта фаз в пределах 3.5 ч. Родий(III) извлекается по координационному механизму. Совокупность изменений наблюдаемых в УФ, ИК- и ЯМР-спектрах комплексов подтверждает наше предположение о постепенном внедрении двух атомов тиокетонной серы во внутреннюю координационную сферу ацидокомплекса родия(III).

Экспериментальная часть

Анализы выполнены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ УФИЦ РАН. По внешнему виду N-аллил-N'-(2-циклопент-1-ен-1-ил-фенил)-тиомочевина (L) представляет собой маслообразное вещество светло-коричневого цвета с характерным запахом, растворимое в хлороформе, ограниченно растворимое в ароматических углеводородах и нерастворимое в воде и предельных углеводородах. Реагент (L) получен в УФИХ РАН взаимодействием орто-циклопент-1-ен-1-ил-анилина с аллилизотиоцианатом в бензоле по [5]:

Ниже приведен элементный анализ реагента: найдено, %: C 67.1; H 6.8; N 10.9; S 13.5. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$ (М.м. = 258). Вычислено, %: C 69.8; H 7.0; N 10.85; S 12.4. Чистота реагента не менее 95%. В качестве разбавителя реагента (L) использовали хлороформ.

Экстрагируемый комплекс родия(III) представляет собой красно-коричневое порошкообразное вещество. Комплекс был получен экстракционным методом при соотношении водной и органической фаз, равной 1:1 из 2 моль/л солянокислого раствора родия(III) и раствора реагента в хлороформе (20°C , время контакта фаз 3.5 ч) и высажен гексаном. По результатам элементного анализа состав комплекса соответствует соединению $\text{RhCl}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ (М.м. = 743.26) (соотношение металл : лиганд равно 1:2). Найдено, %: C 47.04; H 4.53; N 7.86; S 8.94; Cl 15.20; Rh 14.2. Вычислено,

%, С 48.43; Н 5.11; N 7.53; S 8.61; Cl 14.30; Rh 13.84.

В работе применяли свежеприготовленные солянокислые растворы пентахлороаквародата(III) калия $K_2[RhCl_5(H_2O)]$, синтезированного по методике [6] из хлорида родия(III) $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (ч). Для приготовления растворов использовали соляную кислоту (хч). Концентрацию родия(III) в исходных водных растворах и рафинатах определяли спектрофотометрически с хлоридом олова по методике [2]. Относительная ошибка определения родия не превышала 5%. Концентрацию родия(III) в экстрактах рассчитывали по разности концентраций в исходных растворах и рафинатах.

Экстракцию родия(III) проводили при 20 ± 0.5 °С в термостатированных ячейках. Задаваемое объемное соотношение водной и органической фаз (В:О) было постоянным и равным 1:1. Перемешивание фаз осуществляли при помощи магнитной мешалки. Разделение фаз после завершения перемешивания осуществляли центрифугированием в течение 2 мин.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) соединений записывали на спектрофотометре Specord-M40 в стеклянных кюветах, ИК-спектры на спектрофотометре Specord-M80 в области $4000-200$ cm^{-1} (жидкая пленка). Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III AV500 с

рабочей частотой 500 МГц в режиме JMOD и широкополосной развязки по протонам (растворитель $CDCl_3$, внутренний стандарт ТМС). Электропроводность раствора извлекаемого соединения в сухом ацетоне измеряли на кондуктометре ОК-102/1 фирмы Radelkis с помощью колоколообразного платинового электрода.

Работа выполнена по темам госзадания АААА-А17-117011910033-1 и АААА-А17-117011910027-0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И., Хажиев Ш. Ю., Муслухов Р. Р. Экстракция родия (III) 1,3-диамил-2-имидазолидинтином из солянокислых растворов // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. №1. С. 141–146.
2. Афзалетдинова Н. Г., Муринов Ю. И. Экстракция родия(III) из растворов хлористоводородной кислоты сульфоксидами // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 56, №7. С. 1212–1217.
3. Буслаева Т. М., Умрейко Д. С., Новицкий Г. Г. и др. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. Мн.: Университетское. 1990. 279 с.
4. Coates J. Interpretation of infrared spectra. A practical approach Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: JohnWiley&SonsLtd. 2006.
5. Зарипов Р. Р., Галаяутдинов И. Г., Салихов Ш. М. Синтез новых производных 3,1-бензоксазинов на основе орто-(циклопентенил)анилина и фенилизоцианата // VII Всероссийск. конф. «Менделеев – 2013». СПб., 2013. С. 63–64.
6. Брауэр Г., Глемзер О., Грубе Г. Л. и др. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5 М.: Мир, 1985. 360 с.

Поступила в редакцию 14.03.2018 г.

EXTRACTION OF RHODIUM (III) BY N-ALLYL-N'-(2-CYCLOPENT-1-EN-1-YL-PHENYL)-THIOUREA FROM MURIATIC SOLUTIONS

© N. G. Afzaletdinova¹, Sh. M. Salikhov^{1*}, R. A. Khisamutdinov¹, R. R. Zaripov²,
A. G. Mustafin³, I. B. Abdrahmanov¹

¹*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 Oktyabrya Avenue, 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State Agrarian University
34 50-letiya Oktyabrya Street, 450001 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: salikhov@anrb.ru

The authors of the article studied the extraction of rhodium(III) from two moles of muriatic solutions by N-allyl-N'-(2-cyclopent-1-en-1-yl-phenyl)-thiourea. The compound was synthesized for the first time in the Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences. The influence of the phase contact time on the establishment of extraction equilibrium was studied. The slow kinetics of reaching the extraction equilibrium is characteristic feature of the extraction of rhodium(III) by introduction of donor sulfur atoms of the extractant into the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion. The effect of the concentration of chloride ions on the extraction of rhodium (III) from 2 moles of hydrochloric acid solutions was studied. The slope of the dependence $\lg D_{\text{Rh(III)}} - f(\lg [\text{Cl}^-])$ is equal to -2. This indicates the replacement of two chlorine ions in the inner coordination sphere of the rhodium(III) ion by two atoms of thioketone sulfur of the extractant molecule. The solvate number q determined by the equilibrium shift method is equal to 2, which indicates the formation in the organic phase of the extractable compound with the Rh(III):L = 1:2 ratio of the composition $[\text{RhCl}_3 (\text{H}_2\text{O})_2 \text{L}_2]$. The average value of the concentration constant for extraction of rhodium(III) K_{conc} is 317 ± 10 mol. The comparison of the concentration extraction constants of rhodium(III), N-allyl-N'-(2-cyclopent-1-en-1-yl-phenyl)-thiourea with the data on extraction of rhodium(III) by 1,3-diamyl-2-imidazolidinethione (3478 ± 270), petroleum sulfoxides (1784 ± 139), and dihexylsulfoxide (74.7 ± 7) has shown that the studied extractant is more effective than dihexylsulfoxide.

Keywords: N-allyl-N'-(2-cyclopent-1-en-1-yl-phenyl)-thiourea, pentachloroaurate(III) of potassium, muriatic solutions, distribution ration of rhodium(III), coordination mechanism of extraction, extractable complex.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Afzaletdinova N. G., Murinov Yu. I., Khazhiev Sh. Yu., Muslukhov R. R. Zhurnal neorganicheskoi khimii. 2010. Vol. 55. No. 1. Pp. 141–146.
2. Afzaletdinova N. G., Murinov Yu. I. Zhurnal neorganicheskoi khimii. 2011. Vol. 56, No. 7. Pp. 1212–1217.
3. Buslaeva T. M., Umreiko D. S., Novitskii G. G. i dr. Khimiya i spektroskopiya galogenidov platinovykh metallov [Chemistry and spectroscopy of platinum-metal halides]. Minsk: Universitet-skoe. 1990.
4. Coates J. Interpretation of infrared spectra. A practical approach Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd. 2006.
5. Zaripov R. R., Galyautdinov I. G., Salikhov Sh. M. VII Vserossiisk. konf. «Mendeleev – 2013». Saint Petersburg, 2013. Pp. 63–64.
6. Brauer G., Glemzer O., Grube G. L. i dr. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu. Vol. 5 [Handbook of inorganic synthesis. Vol. 5]. Moscow: Mir, 1985.

Received 14.03.2018.