

УДК 541.183: 546.94+546.96

**СОРБЦИЯ РУТЕНИЯ(IV) И ОСМИЯ(IV) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ
ХЕМОСОРБЦИОННЫМИ ВОЛОКНАМИ ВИОН**

В.Н.Лосев, Г.В.Волкова, Н.В.Мазняк*

Исследована сорбция рутения (IV) и осмия (IV) из растворов хлороводородной кислоты на хемосорбционных волокнах ВИОН, содержащих ионообменные и комплексообразующие группировки. Выбраны оптимальные условия процесса сорбции, получена информация о ее механизме. Сделан вывод о пригодности исследуемых сорбентов для количественного извлечения осмия и рутения из бедных растворов.

Для извлечения, концентрирования металлов платиновой группы наиболее перспективными с точки зрения экономичности и экологической безопасности представляется сорбционный метод, позволяющий проводить выделение необходимого элемента из концентрированных по макрокомпонентам растворов на относительно небольшой массе сорбента.

Наиболее эффективными для этих целей являются хемосорбционные волокна ВИОН, характеризующиеся большой удельной поверхностью, что обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия, и высокой гидролитической устойчивостью в сильноокислых и сильнощелочных средах. Волокна ВИОН нашли применение для извлечения цветных металлов из водных растворов [1,2] и сорбционно-атомно-абсорбционного определения золота [3].

Цель настоящей работы – исследование закономерностей сорбционного выделения рутения(IV) и осмия(IV) из хлоридных растворов хемосорбционными волокнами ВИОН с ионообменными и комплексообразующими группами.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор гексахлоррутениевой кислоты с концентрацией рутения 1 мг/мл готовили окислительным спеканием металлического рутения с пероксидом бария с последующим растворением спека в хлороводородной кислоте и осаждением бария серной кислотой по методике [4].

Стандартный раствор осмия(IV) с концентрацией 0,48 мг/мл готовили растворением точной навески гексахлоросмата калия в 2М HCl, синтезированного по методике [4]. Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходного растворами хлороводородной кислоты соответствующей концентрации.

Сорбцию изучали в статическом и динамическом режиме. В качестве сорбентов использовали хемосорбционные волокна ВИОН, характеристики которых приведены в табл. 1.

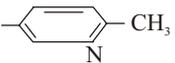
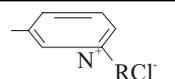
При изучении сорбции в статическом режиме в пробирку с притертой пробкой вводили раствор металла, NaOH или HCl для создания необходимой кислотности, вносили 0,1 г сорбента. Пробирку закрывали пробкой и интенсивно перемешивали в течение 1 – 20 мин.

При сорбции в динамическом режиме, через хроматографическую колонку (высотой 10 см, внутренним диаметром 0,8 см), содержащую 0,1 г сорбента, пропускали раствор со скоростью 1 мл/мин.

Изучение сорбции в статическом и динамическом режимах при повышенных температурах проводили, соответственно, в термостатируемых пробирках, закрепленных в держателе механического вибратора WU-4, или в термостатируемых хроматографических колонках, соединенных резиновыми шлангами с термостатом UTU-2.

Таблица 1

Характеристики хемосорбционных волокон ВИОН

№ п/п	Наименование сорбента	Функциональные группы	Количество групп, ммоль/г
1.	АС-1		2,0 - 2,3
2.	АН-1		2,0 - 2,5
3.	КН-1	-COONa -NH - NH2	4,0 - 5,0 0,8 - 1,0

* © В.Н.Лосев, Государственное учреждение «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»; Г.В.Волкова, Н.В.Мазняк, Красноярский государственный университет, 2003.

Формы нахождения рутения(IV) и осмия(IV) в растворах хлороводородной кислоты

Ион металла	$C_{нсп}$, М	Состав комплексного иона
Ru(IV)	3	$[RuCl_6]^{2-}$
Os(IV)		$[OsCl_6]^{2-}$
Ru(IV)	1-3	$[Ru(H_2O)Cl_5]^-$
Os(IV)		$[OsCl_6]^{2-}$
Ru(IV)	0,1-1	$[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$
		$[Ru(OH)_2(H_2O)_2Cl_2]$
Os(IV)		$[OsCl_6]^{2-}$

Содержание осмия в растворе определяли фотометрически на фотоэлектроколориметре КФК-3 по окраске тиомочевинных комплексов [5], а рутения - атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн-2М» с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) при длине волны 349,9 нм. Количество сорбированного металла определяли по разности содержания металла в растворе до и после сорбции.

Спектры диффузного отражения регистрировали на колориметре «Пульсар» в диапазоне длин волн от 380 до 720 нм. Спектры приведены в координатах функция Гуревича-Кубелки-Мунка: $F(R)=(1-R)^2/2R$ – длина волны, нм. Оптическую плотность растворов и спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-46.

Десорбцию металлов растворами тиомочевины исследовали в статическом и динамическом режимах.

Результаты и их обсуждение

Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы функциональных групп и не превышает 5 мин, что может свидетельствовать об ионообменном механизме сорбции.

Кислотность растворов является определяющим фактором при сорбции ионов металлов как комплексообразующими сорбентами, так и сорбентами с ионообменными группами. В зависимости от концентрации ионов водорода меняется форма нахождения иона металла в растворе и реакционная способность функциональных группировок, обусловленная их протонированием.

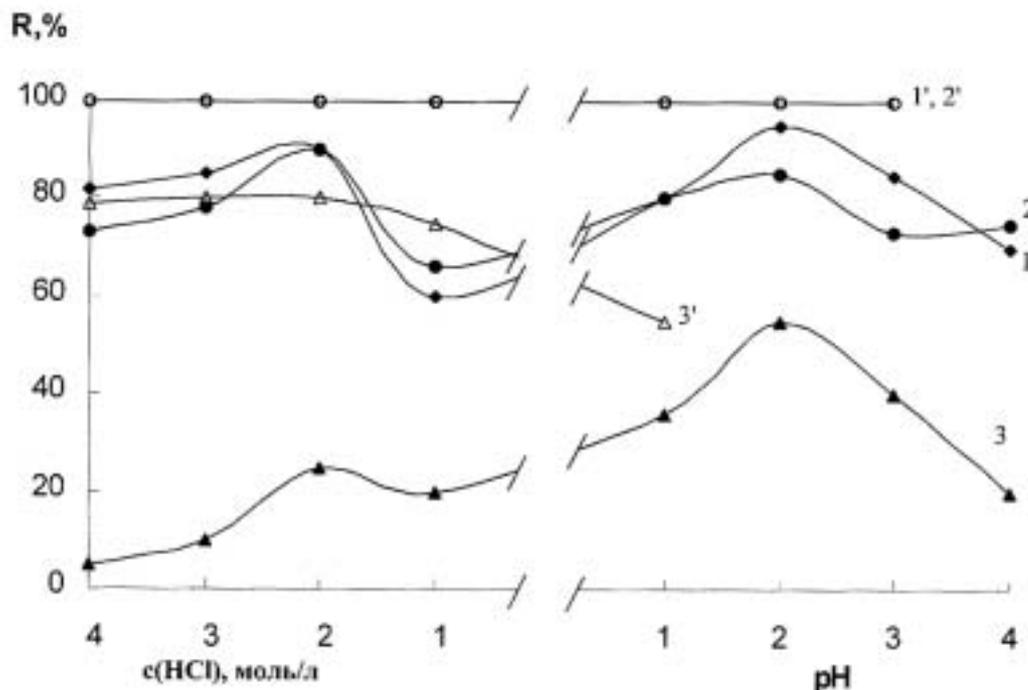


Рис. 1. Зависимость степени извлечения рутения(IV) (1,2,3) и осмия(IV) (1',2',3') хемосорбционными волокнами ВИОН от концентрации хлороводородной кислоты и pH раствора. 1, 1' - АС-1; 2, 2' - АН-1; 3, 3' - КН-1; $m_{сорб.} = 0,1г$; $V = 10мл$; $\tau = 10$ мин; $C_{Ru} = 10$ мкг/мл; $C_{Os} = 10$ мкг/см³

Наиболее устойчив хлорокомплекс осмия (IV) $[\text{OsCl}_6]^{2-}$, который в кинетическом отношении более инертен по сравнению с аналогичными хлорокомплексами других платиновых металлов [6]. Это обуславливает стабильность формы нахождения осмия в растворах (табл.2).

В отличие от осмия рутений(IV) в виде иона $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ существует только в концентрированных растворах хлороводородной кислоты (табл.2). При понижении концентрации кислоты происходят процессы гидролиза и акватации. Так в растворах 1-3М HCl превалируют две равновесные формы с соотношением $\text{Ru}:\text{Cl} = 1:3; 1:4$. При $C_{\text{HCl}} \leq 0,1\text{M}$ образуются анионные гидроксоформы [6].

Извлечение осмия(IV) сорбентами АС-1 и АН-1, содержащими сильноосновные группы, в силу постоянства формы нахождения и неизменности заряда иона осмия(IV) не зависит от кислотности среды в широком диапазоне от 4М HCl до pH 4. На сорбенте КН-1, содержащем слабоосновные гидразиновые группы, извлечение осмия не превышает 80%, а при переходе в область $\text{pH} > 4$ снижается за счет депротонирования функциональных групп. В данном случае сорбция осмия протекает по анионообменному механизму, в том числе и на слабоосновных гидразиновых группах сорбента КН-1, которые в кислых средах за счет протонирования выступают как анионообменные.

Наибольшая степень извлечения рутения сорбентами АС-1 и АН-1 достигается в области 2-4М HCl и pH 1-3 (рис.1). Снижение степени извлечения при pH 1, вероятно, связано с частичным образованием в растворе нейтрально заряженных комплексов. На сорбенте КН-1 степень извлечения невелика. Максимальное извлечение (60%) наблюдается при pH 2. Уменьшение степени извлечения при увеличении $\text{pH} > 2$ связано с депротонированием гидразиновых групп сорбента, наиболее отчетливо проявляющимся в случае слабоосновных групп сорбента КН-1 и с гидролизом гексахлоррутенат-иона с образованием аква- и гидроксокомплексов, приводящего к изменению заряда иона. В спектре диффузного отражения сорбентов АН-1 после сорбции рутения(IV) из 3М HCl наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} = 487$ нм, характерная для комплекса $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ в водных растворах [6]. Уменьшение степени извлечения при увеличении концентрации кислоты связано с конкурирующим влиянием хлорид-ионов.

Изотермы сорбции рутения и осмия имеют L-образный вид и свидетельствуют о достаточно сильном взаимодействии между ионом металла и функциональными группами сорбента. Из горизонтальных участков изотерм сорбции определены величины сорбционной емкости, которые приведены в табл.3.

Извлечение осмия в динамическом режиме при скорости потока раствора 1-5 мл/мин, как и в статическом, характеризуется высокой степенью извлечения - 99,9% (коэффициент распределения составляет $1 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$).

Сорбция рутения в динамическом режиме при скорости потока 1-5 мл/мин при комнатной температуре не дает заметного увеличения степени извлечения, что также свидетельствует о наличии в растворе незаряженных комплексных частиц. Повышение температуры до 90°C приводит к увеличению извлечения сорбентами АН-1 и АС-1 до 99%, что определяется протеканием наряду с процессом ионного обмена реакций комплексообразования с пиридиновыми группами сорбентов.

Из кинетических зависимостей степени извлечения от времени контакта фаз при различных температурах рассчитана величина кажущейся энергии активации, которая составила 30 кДж/моль, что подтверждает наличие механизма комплексообразования рутения с азотсодержащими функциональными группами сорбента.

При длительном выдерживании сорбента АН-1, насыщенного рутением(IV), или сорбции при нагревании в фазе сорбента наблюдается хорошо разрешенный сигнал в спектре ЭПР с узкими линиями комплексов с аксиальной анизотропией g-тензора с параметрами $g_{\perp} = 2,55$ и $g_{\parallel} = 1,67$. Сигналы с близкими параметрами g-факторов наблюдались для комплексов Ru(III) с гетероциклическими аминами [7], этилендиамином [8] и интерпретировались как относящиеся к комплексам рутения (III), содержащим во внутренней координационной сфере молекулы амина. Рутений(IV) в хлоридных комплексах имеет спин, равный единице, и согласно теореме Крамерса не дает сигналов ЭПР.

Таблица 3

Значения статической обменной емкости хемосорбционных волокон ВИОН при сорбции рутения(IV) и осмия(IV)

Наименование сорбента	Сорбируемый металл	СОЕ, ммоль/г
КН-1	Ru(IV)	0,46
	Os(IV)	0,14
АН-1	Ru(IV)	0,99
	Os(IV)	0,34
АС-1	Ru(IV)	0,69
	Os(IV)	-

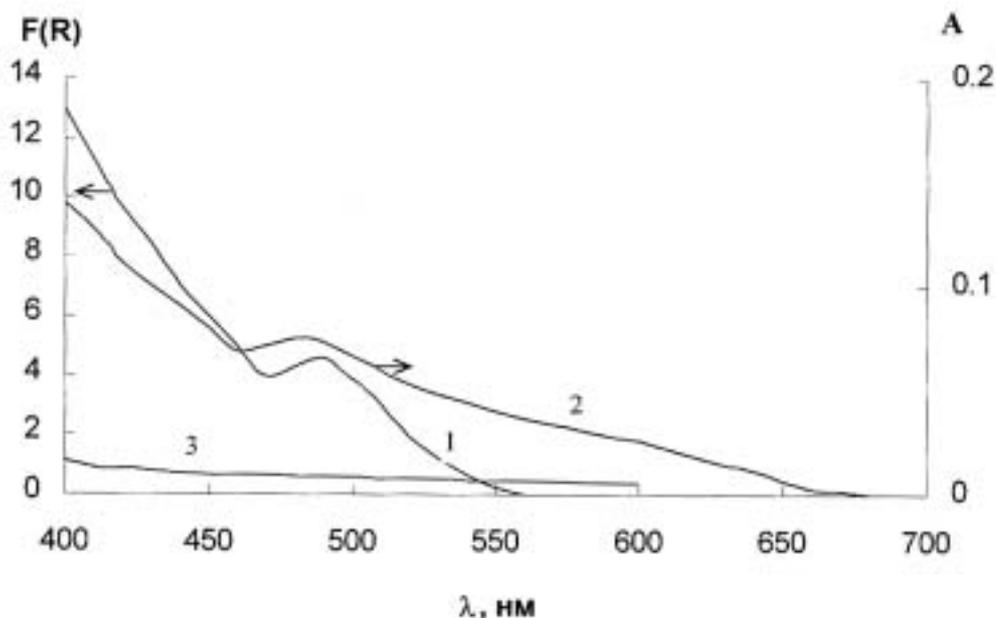


Рис. 2. Спектр диффузного отражения сорбента АН-1 (1,3), и спектр поглощения раствора рутения (IV) в 3М хлороводородной кислоте (2) C_{Ru} , мкг: 450 (1), 0 (3), 0,1 г сорбента

В спектре ЭПР сорбента АС-1 после сорбции рутения (III) при комнатной температуре наблюдается сигнал с параметрами $g_{\perp}=2,55$ и $g_{\parallel}=1,95$, которые близки параметрам для $[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$ и свидетельствуют об анионообменном механизме сорбции рутения(III) [7].

Таблица 4

Коэффициенты разделения ($S_{A/B}$) рутения, осмия и цветных металлов при сорбции хемосорбционным волокном ВИОН АН-1 из 2МНСI

Os - Me	$S_{A/B}$	Ru:Me	$S_{A/B}$
Os - Zn	$2,9 \cdot 10^2$	Ru - Zn	$1,4 \cdot 10^2$
Os - Cd	$5,2 \cdot 10^2$	Ru - Cd	$4,9 \cdot 10^2$
Os - Cu	$4,9 \cdot 10^4$	Ru - Cu	$5,5 \cdot 10^3$
Os - Ni	$2,9 \cdot 10^5$	Ru - Ni	$6,9 \cdot 10^3$
Os - Co	$2,9 \cdot 10^5$	Ru - Co	$7,4 \cdot 10^3$
Os - Pb	$2,9 \cdot 10^3$	Ru - Pb	$8,1 \cdot 10^2$

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что механизм сорбции рутения (IV) не ограничивается ионообменными процессами, наряду с которыми имеет место окислительно-восстановительный процесс и комплексообразование. На первой стадии сорбция протекает по анионообменному механизму, что подтверждается идентичностью и совпадением максимумов спектра диффузного отражения сорбента АН-1 с сорбированным рутением(IV) и спектра поглощения комплекса $[RuCl_6]^{3-}$ в растворе (рис.2). На второй стадии происходит восстановление Ru(IV) до Ru(III) и внедрение пиридиновой группы во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Для элюирования сорбированных металлов с АС-1 и АН-1 в качестве реагента использовали тиомочевину, как простой и доступный реагент, широко применяющийся для десорбции благородных и платиновых металлов. Рутений и осмий образуют с тиомочевинной ряд комплексов состава $[ML_nCl_{6-n}]^{-(6-n)}$, где n изменяется от 1 до 6. Тиомочевинные комплексы рутения окрашены в синие, а осмия - в красно-коричневые цвета. Изменение концентрации тиомочевины, температуры, введение лабилизирующего агента $SnCl_2$ не позволило достичь количественной десорбции. Даже при использовании 10%-ного раствора тиомочевины в присутствии 0,5М раствора хлорида олова(II) при 90°C степень десорбции не превышает 38% и 44% для рутения и осмия, соответственно.

В процессе десорбции сорбент окрашивается в синий цвет (рутений) и в красно-коричневый (осмий), аналогичные окраске тиомочевинных комплексов данных элементов. Это явление связано с образованием на поверх-

ности сорбентов смешаннолигандных комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере координированные молекулы тиомочевин и функциональные группы сорбентов.

Для оценки избирательности и возможности использования сорбентов для отделения рутения(IV) и осмия(IV) из растворов хлороводородной кислоты определены коэффициенты разделения хлорокомплексов рутения и осмия по отношению к ряду цветных металлов, которые данными сорбентами в кислой области не извлекаются. Высокие значения коэффициентов разделения (табл.4) позволяют проводить эффективное отделение осмия и рутения от преобладающих количеств цветных металлов.

Отсутствие количественной десорбции предполагает необходимость разрушения сорбентов для возврата рутения и осмия в производство.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Половихина Л.А. Сорбционная способность анионообменных волокон в водной среде /Л.А. Половихина, М.П. Зверев // Химические волокна. -1995. -№6. -С.42-44.
2. Кац Б.М. Исследование сорбции микрокомпонентов морской воды на волокнистом ионите ВИОН КН-1 /Б.М. Кац, Е.Г. Абрамов, Е.К. Вульфсон, А.Н. Бараш // Журн. прикладн. химии. -1988. -Т.61. -№1. -С.42-46.
3. Лосев В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием хемосорбционных волокон ВИОН /В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, Н.В. Мазняк, С.Н. Лычакова //Журн. аналит. химии. -2000. -Т.55. -№2. -С.144-147.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. И.И. Черняева. -М.: Наука, 1964. -339 с.
5. Гинзбург С.И. Аналитическая химия платиновых металлов /С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева, Н.В. Федоренко, В.И. Шленская, Н.К. Бельский. - М.: Наука, 1972. - 616 с.
6. Буслаева Т.М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах. Рутений, осмий /Т.М. Буслаева, С.А. Симанова // Коорд. химия. -2000. -Т.26. -№6. -С.403-411.
7. Мясоедова Г.В. Комплексообразующие сорбенты с группами гетероциклических аминов для концентрирования платиновых металлов /Г.В. Мясоедова, Н.И. Щербинина, П.Н. Комозин, Л.В. Лилеева, И.Л. Крылова, С.С. Колобов, В.К. Беляева, И.Н. Маров //Журн. аналит. химии. -1995. - Т.50. -С. 610-613.
8. Ковалев И.А. Сорбция иридия и рутения аминным полимером /И.А. Ковалев, Г.И. Цизин, А.А. Формановский, Г.А. Евтикова, И.Н. Маров, В.Н. Захаров, Л.А. Асланов, Ю.А. Золотов //Журн. неорган. химии. -1995. -Т.40. -№1. -С.55-60.

SORPTION OF RUTHENIUM (IV) AND OSMIUM (IV) FROM HYDROCHLORIC SOLUTIONS CHEMISORPTION FIBRES VION

Losev V.N., Volkova G.V., Maznyak N.V.

Sorption of ruthenium (IV) and osmium (IV) from hydrochloric solutions using chemisorption fibres VION with ion exchange and complexing groups is studied. The optimal conditions of sorption process were determined; the information about sorption mechanism was obtained. The conclusion about usefulness of studied sorbents for quantitative extraction of osmium and ruthenium from dilute solutions was made.