

На правах рукописи

РЯМОВА ЛЯЙСАН МАХМУТЪЯНОВНА

**ЭКСТРАКЦИЯ РУТЕНИЯ(III)  
ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ  
АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ**

02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Уфа-2007

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН и Уфимской государственной академии экономики и сервиса.

Научный руководитель: кандидат химических наук,  
доцент Афзалетдинова Н.Г.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,  
профессор  
Буслаева Т.М.

доктор химических наук,  
профессор  
Колосницын В.С.

Ведущая организация: Институт технической  
химии УрО РАН (г. Пермь)

Защита диссертации состоится 30 мая 2007 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии Уфимского научного центра РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, e-mail: [chemorg@anrb.ru](mailto:chemorg@anrb.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан 30 апреля 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук,  
профессор

Валеев Ф.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Уникальный по механическим, электрическим и химическим свойствам рутений незаменим в электронике, радио- и электротехнике, приборостроении, химической промышленности и ювелирном деле. В связи с расширением областей применения рутения возникает проблема увеличения его производства и поиска новых, более эффективных способов извлечения металла. Рутений – редкий и очень рассеянный элемент, производство которого осуществляется наряду с переработкой первичного рудного сырья вовлечением вторичного (в основном в электронном ломе и катализаторов) и техногенного (отвалов обогатительных фабрик, содержащих платиновые металлы).

В настоящее время для выделения и разделения рутения от других платиновых металлов в технологии применяется метод жидкостной экстракции. Используемые в промышленности традиционные экстрагенты (аламины – третичные амины, аликваты – соли четвертичных аммониевых оснований (ЧАО), ликсы – аминоксисмы, цианекс – смесь оксидов триалкилфосфина, трибутилфосфат) не позволяют эффективно извлекать и отделять его от других платиновых металлов, поэтому поиск новых эффективных азот- и серосодержащих экстрагентов рутения(III) является актуальным и представляет несомненный практический интерес.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИОХ УНЦ РАН по теме «Комплексообразование и сольватация низкомолекулярных биорегуляторов с d- и f-металлами и фармаконами», номер Государственной регистрации № 01.9.90000198; при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН № 06 по проекту «Новые подходы к переработке возобновляемых видов сырья на основе органических сероазотсодержащих соединений – экстрагентов, сорбентов и флотореагентов, а также электроэкстракции цветных металлов».

**Цель работы.** Выяснение закономерностей экстракции рутения(III) из солянокислых растворов азот- и сероорганическими соединениями, изучение координационной химии комплексов, образующихся в экстракционных системах. Применение установленных закономерностей для решения прикладных задач в гидрометаллургии и аналитической химии.

**Научная новизна.** Изучены экстракционные свойства азотсодержащих органических соединений: бис-ацилированный триэтилететрамин с  $\alpha$ -разветвленным алкильным радикалом  $R = C_{13}H_{27}-C_{17}H_{35}$ , (1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазол (пропиконазол), и серосодержащих органических соединений: дигексилсульфоксид, нефтяные сульфиды и сульфоксиды при извлечении рутения(III) из солянокислых растворов.

Установлены закономерности экстракции рутения(III) данными реагентами. Методами электронной, ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  и ИК–спектроскопии, кондуктометрии, а также элементного анализа определен состав экстрагируемых комплексов и выявлены донорные центры экстрагентов.

Предложены механизмы экстракции рутения(III) изученными экстрагентами, рассчитаны концентрационные константы и термодинамические функции реакции экстракции. Показано, что нефтяные сульфоксиды являются более эффективными экстрагентами при извлечении рутения(III) из солянокислых растворов, чем дигексилсульфоксид и нефтяные сульфиды.

**Практическая значимость.** Изученные экстрагенты могут быть использованы для концентрирования и отделения рутения(III) из солянокислых растворов от других платиновых металлов. Установленные закономерности экстракции и комплексообразования рутения(III) с азот- и сероорганическими соединениями позволяют обосновать пути поиска новых эффективных экстрагентов для извлечения и разделения металлов платиновой группы.

**Апробация работы.** Основные результаты работы доложены на XIII Российской конференции по экстракции (г. Москва, 2004 г.); Республиканской научно–практической конференции молодых ученых (г. Уфа, УГИС, 2004 г.); Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса» (г. Уфа, УГИС, 2005 г.); XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (г. Москва, 2006 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 4 статьи и тезисы 6 докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3, 4), заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 118 наименований. Работа изложена на 120 страницах компьютерного набора (формат А4), включая 34 рисунка и 28 таблиц.

*Автор выражает глубокую признательность и благодарность заведующему лабораторией координационной химии ИОХ УНЦ РАН доктору химических наук, профессору Ю.И. Муринову за ценные советы и помощь, оказанные при выполнении работы.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### Глава 1. Литературный обзор

В первой главе приведены литературные данные по состоянию рутения(III) в солянокислых водных растворах, в которых в зависимости от концентраций соляной кислоты существуют различные хлорокомплексы Ru(III). Основное внимание уделено исследованию экстракции рутения(III) из солянокислых растворов азотсодержащими экстрагентами, такими, как аминоксими, третичные амины, соли ЧАО. Однако данные реагенты не позволяют эффективно извлекать и отделять рутений(III) от других платиновых металлов. Анилин и октиланилин образуют при экстракции соединения с рутением(III), характеризующиеся высокой термодинамической устойчивостью, рекстракция которых значительно затруднена, поэтому они не нашли широкого практического применения. Наряду с изучением азотсодержащих органических соединений в качестве экстрагентов благородных металлов не ослабевает интерес к органическим сульфоксидами и сульфидам. Показана возможность применения нефтяных сульфоксидов и сульфидов для извлечения металлов платиновой группы, включая рутений(III), из солянокислых растворов. Однако оптимальные условия извлечения рутения(III), не конкретизированы, не изучены механизмы экстракции, не рассмотрены способы отделения его от других платиновых металлов. Отсутствуют также сведения по экстракции рутения(III) индивидуальными сульфоксидами из солянокислых растворов.

С целью поиска новых эффективных экстрагентов рутения(III) впервые изучены экстракционные свойства *бис*-ацилированного триэтилететрамина с  $\alpha$ -разветвленным алкильным радикалом  $R = C_{13}H_{27}-C_{17}H_{35}$  (ТТ) и производного триазола, замещенного в положении 1, пропиконазола ((1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазол) (ПК), также дигексилсульфоксида (ДГСО) в качестве модельного экстрагента для сравнения с экстракционными свойствами нефтяных сульфоксидов (НСО), представляющих собой смесь с преобладанием моно- би- и тритиацикланов в основном насыщенных структур.

### Глава 2. Объекты и методы исследования

Во второй главе описаны характеристики использованных реагентов, методика проведения экстракции, химические и физико-химические методы анализа, которые применялись в данной работе. Электронные спектры поглощения реагентов и комплексов реагента с рутением(III) регистрировали на спектрофотометре Specord M40 в области 30000-11000  $cm^{-1}$  с применением кварцевых кювет с толщиной 0,2-1,0 см (растворитель – толуол или *n*-ксилол), ИК-спектры записаны на спектрофотометре Specord M80 (суспензия в вазелиновом масле), спектры ЯМР  $^1H$  и  $^{13}C$  – на спектрометре Bruker AM-300 (300 МГц) (растворитель – D-хлороформ).

### Глава 3. Закономерности экстракции хлорокомплексов рутения(III) азотсодержащими экстрагентами

#### 3.1. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов бис-ацилированным триэтилентетраамином (ТТ)

Предварительными опытами показано, что экстракционное равновесие при извлечении рутения(III) из 0,5 моль/л раствора HCl реагентом ТТ устанавливается в течение 1,5 часа. Все последующие опыты по экстракции проводили при данном равновесном времени контакта фаз и при температуре  $20 \pm 0,5$  °С. На рис. 1 представлена зависимость коэффициента распределения Ru(III) между водной и органической фазами от концентрации соляной кислоты в водной фазе. Как видно из рисунка, независимо от концентрации экстрагента и металла максимум извлечения рутения(III) реагентом ТТ приходится на 0,5 моль/л HCl. Согласно литературным данным, в исследуемом интервале кислотности водной фазы рутений(III) существует преимущественно в форме  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Увеличение экстракции рутения(III) с повышением концентрации кислоты до 0,5 М можно объяснить возрастанием концентрации этой извлекаемой формы рутения(III), а уменьшение свыше 0,5 М HCl – возрастанием концентрации высокозарядных форм рутения(III), экстракция которых, как известно, ниже, а также соэкстракцией соляной кислоты.

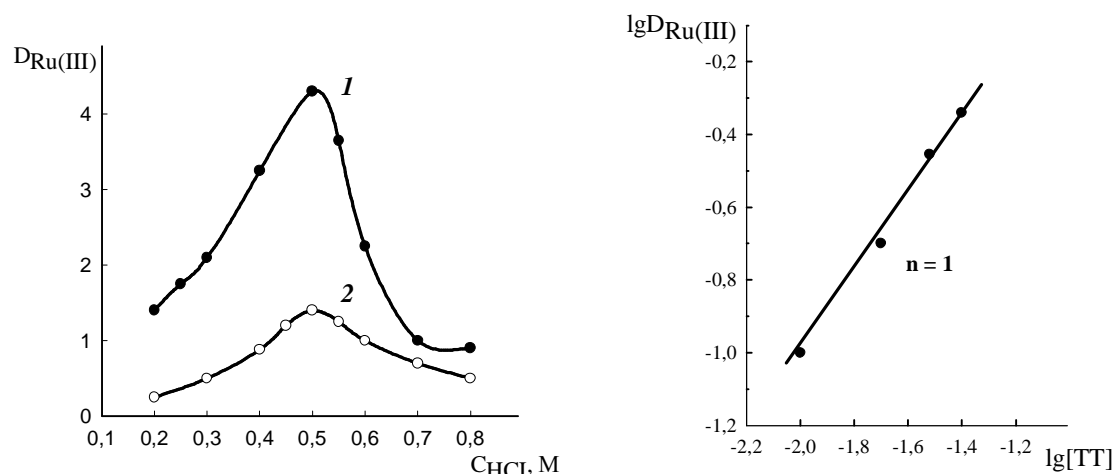


Рис. 1. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения рутения(III),  $\tau = 1,5$  ч:

$c_{\text{0Ru(III)}} = 0,0081$  М,  $c_{\text{ТТ}} = 0,08$  М (1);

$c_{\text{0Ru(III)}} = 0,0018$  М,  $c_{\text{ТТ}} = 0,01$  М (2)  
(соотношение водной и органической фаз 1 : 1)

Рис. 2. Влияние свободной концентрации экстрагента на коэффициент распределения рутения(III) (разбавитель толуол + 15 % по объему деканола):  $X_{\text{Ru(III)}} = 0,0001$  М,  $c_{\text{HCl}} = 0,5$  М,  $\tau = 1,5$  ч

Для установления механизма экстракции рутения(III) реагентом ТТ получена зависимость коэффициента распределения Ru(III) от концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе, равной 0,5 (HCl+NaCl). Из зависимости следует, что концентрация ионов водорода не оказывает существенного влияния на коэффициент распределения рутения(III).

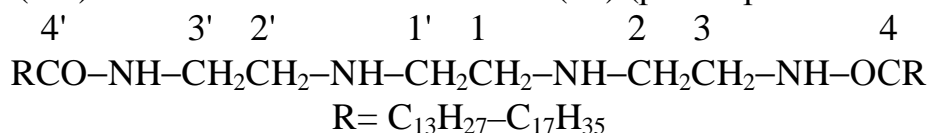
Эквивалентная электропроводность экстрактов в сухом ацетоне незначительна ( $\lambda = 7-10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ), что позволяет утверждать об извлечении нейтральной формы рутения(III).

При изучении влияния концентрации хлорид-ионов на извлечение рутения(III) из солянокислых растворов реагентом ТТ установлено, что концентрация хлорид-ионов в водной фазе практически не влияет на коэффициент распределения рутения(III).

Из изотерм экстракции рутения(III) ( $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) методом сдвига равновесия определен состав извлекаемого соединения с соотношением металл : реагент, равным 1 : 1 –  $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TT})$  (рис. 2).

Записаны спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  реагента ТТ и его комплексов с соляной кислотой и рутением(III), выделенных из 0,5 М растворов HCl. Характеристика спектров приведена в таблице. Из таблицы видно, что большее смещение по сравнению с другими испытывают сигналы атомов углерода в положениях 1 и 1'. Эти изменения в спектрах комплексов по сравнению со спектром экстрагента позволяют предположить о координации экстрагента к рутению(III) посредством атомов азота вторичной аминогруппы. Сигналы атомов углерода в положениях 3, 3' и 4, 4' испытывают меньшее смещение, то есть амидные атомы азота в координации не участвуют.

Значения химсдвигов сигналов атомов углерода (м.д.) в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  реагента (ТТ) и его комплексов с HCl и Ru(III) (растворитель  $\text{CDCl}_3$ )



Атомы С	ТТ	(ТТ)·2HCl	$\Delta$	$[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{TT})]$	$\Delta$
1	45,84	39,11	6,73	40,6	5,24
1'	45,46	38,82	6,64	39,36	6,07
2	48,79	46,04	2,75	45,65	3,14
2'	49,01	45,83	3,18	45,25	3,76
3	39,25	36,06	3,19	36,53	2,72
3'	39,62	36,26	3,36	36,24	3,38
4	179,4	178,96	0,58	179,12	0,49
4'	183,6	182,92	0,34	183,00	0,26

В ИК–спектре комплекса реагента ТТ с рутением(III), выделенного из 0,5 М HCl, наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Ru-N})$  при  $448 \text{ см}^{-1}$  (ср.) и  $\nu(\text{Ru-O})$  при  $416 \text{ см}^{-1}$  (ср.), а  $\nu(\text{Ru-Cl})$  располагаются при  $348$  (с.),  $320$  (ср.) и  $312 \text{ см}^{-1}$  (с.), что согласуется с литературными данными для комплекса *mer*-конфигурации. Наличие полосы поглощения Ru-N свидетельствует о непосредственной координации атома азота реагента с рутением(III).

Полоса поглощения, приходящаяся на  $29000 \text{ см}^{-1}$  в электронном спектре поглощения (ЭСП) раствора рутения(III) в  $0,5 \text{ моль/л HCl}$ , в спектре органической фазы после экстракции Ru(III) реагентом ТТ смещается на  $1000 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдаемый bathochromный сдвиг позволяет предположить о внедрении донорных атомов аминного азота во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с образованием ЭДА-связи между атомом рутения и донорными атомами аминного азота экстрагента (рис. 3).

На основании совокупности полученных данных предлагается следующее уравнение экстракционного равновесия:



Из полученных изотерм экстракции рассчитана средняя концентрационная константа  $\tilde{K}_{\text{конц.}} = 10,2 \pm 1,0$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Изменение энтальпии реакции экстракции, определенное из графической зависимости  $\lg D - (1/T)$ , составляет  $27,6 \text{ кДж/моль}$ . Величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$ , определенные расчетным путем, составляют соответственно  $-5,7 \text{ кДж/моль}$  и  $113,0 \text{ Дж/моль}$  ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

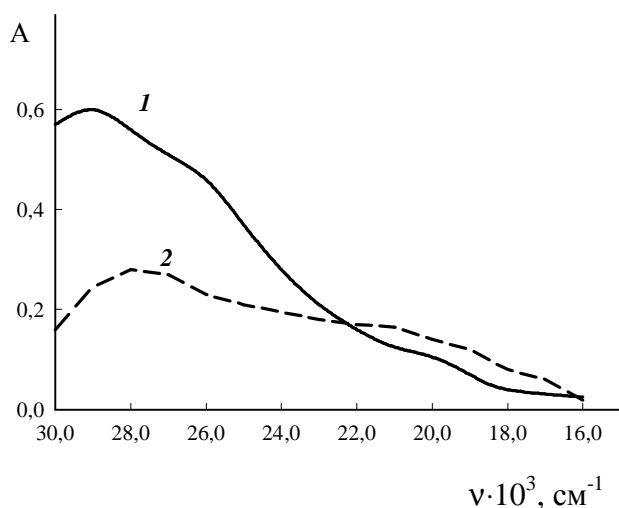


Рис. 3. ЭСП раствора рутения(III) в  $0,5 \text{ М HCl}$  (1) и органической фазы после экстракции рутения(III) реагентом ТТ ( $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ М}$ ,  $\tau = 1,5 \text{ ч}$ ) (2)

Для реэкстракции рутения(III) использовали  $10 \%$  водный раствор тиомочевины.

Таким образом, при экстракции рутения(III) из  $0,5 \text{ М}$  раствора соляной кислоты реагентом ТТ осуществляется координационный механизм экстракции. Извлечение сопровождается внедрением двух донорных атомов вторичного аминного азота реагента во внутреннюю координационную сферу рутения(III) с образованием ЭДА-связи между ионом металла и донорными атомами аминного азота экстрагента.



### 3.2. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов производным триазола ((1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазолом) (ПК)

Для выбора оптимальных условий извлечения рутения(III) реагентом **ПК** получена зависимость коэффициента распределения Ru(III) между водной и органической фазами от концентрации соляной кислоты в водной фазе (рис. 4). Как видно из рисунка, максимум извлечения рутения(III) независимо от его концентрации, приходится на 6 М HCl. Известно, что в исследуемом интервале 2-6 М HCl рутений(III) существует в виде  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  и  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ , выше 6,0 М HCl –  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  и  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ . Увеличение экстракции рутения(III) с повышением концентрации кислоты связано с возрастанием концентрации извлекаемых форм Ru(III), а уменьшение – с возрастанием концентрации высокозарядных форм рутения(III), экстракция которых, как известно, существенно меньше, а также соэкстракцией соляной кислоты. Поскольку гидрометаллургия благородных металлов и связанные с ней методы анализа традиционно базируются на переработке из солянокислых сред с концентрацией 2–4 М, то экстракция рутения(III) исследована из 3 М растворов HCl.

Предварительно опытами показано, что экстракционное равновесие при извлечении рутения(III) реагентом **ПК** устанавливается в течение 1 ч (рис. 5). Все последующие опыты проводили при данном равновесном времени контакта фаз и температуре  $20 \pm 0,5$  °C.

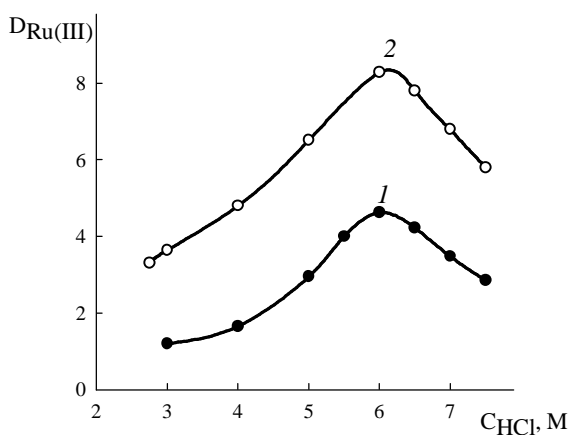


Рис. 4. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения рутения(III):  $c_{\text{Ru(III)}} = 0,0018$  М,  $c_{\text{ПК}} = 0,05$  М (1), 0,10 М (2) (разбавитель толуол + 15 % по объему деканола),  $\tau = 1$  ч

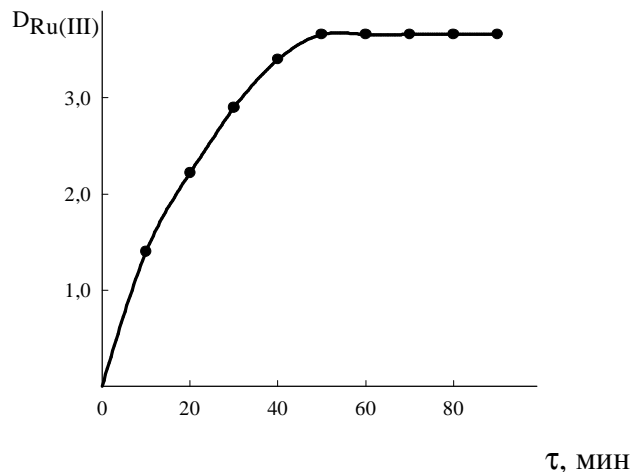


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения рутения(III):  $c_{\text{Ru(III)}} = 0,0018$  М,  $c_{\text{ПК}} = 0,1$  М,  $c_{\text{HCl}} = 3,0$  М (соотношение водной и органической фаз 1 : 1)

Изучение влияния концентрации хлорид-ионов на извлечение рутения(III) из 3 и 4 М HCl реагентом **ПК** показало, что с ее увеличением экстракция Ru(III) возрастает, так как в этих условиях преобладает извлекаемая форма в водной фазе  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ .

На рис. 6 представлена зависимость коэффициента распределения Ru(III) от концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе раствора, равной 4 (NaCl + HCl) ( $c_{\text{HCl}} 3,0 \dots 4,0 \text{ M}$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$ ). Из зависимости  $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$  следует, что с увеличением концентрации ионов водорода коэффициент распределения рутения(III) возрастает. Тангенс угла наклона прямой равен  $-1$ . Экстракты, судя по результатам кондуктометрического измерения их электропроводности в сухом ацетоне, являются электролитами типа 1 : 1 ( $\lambda \sim 90\text{--}100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Таким образом, рутений(III) извлекается реагентом **ПК** в виде ионного ассоциата с зарядом извлекаемого комплекса  $-1$ .

Из изотерм экстракции рутения(III) ( $20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) методом сдвига равновесия оценено число молекул экстрагента, входящих в состав извлекаемого соединения. Извлечение рутения(III) сопровождается образованием дисольвата (рис. 7).

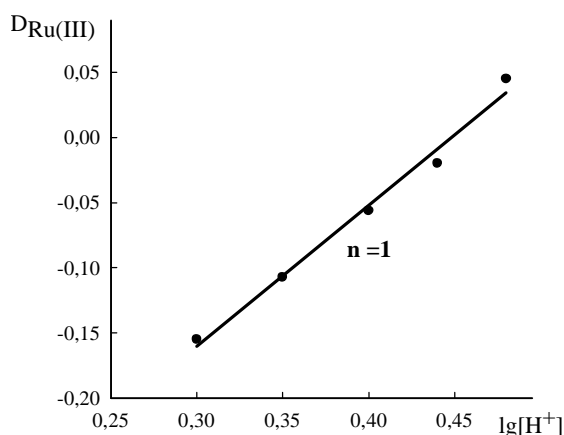


Рис. 6. Влияние концентрации ионов водорода на коэффициент распределения рутения(III):  $c_{\text{Ru(III)}} = 0,0018 \text{ M}$ ,  $c_{\text{ПК}} = 0,05 \text{ M}$ ,  $I = 4$

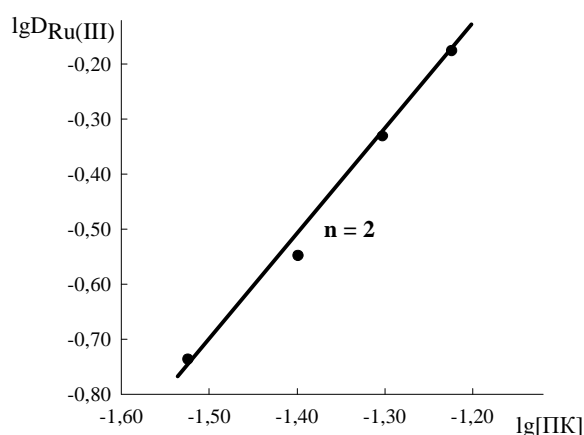
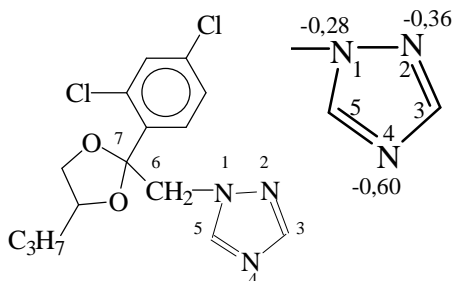


Рис. 7. Влияние свободной концентрации экстрагента на коэффициент распределения рутения(III):  $c_{\text{HCl}} = 3,0 \text{ M}$ ,  $X_{\text{Ru(III)}} = 0,0003 \text{ M}$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$

Так как реагент **ПК** имеет несколько донорных атомов азота, то представляет интерес определить, какой атом азота в молекуле будет протонирован при взаимодействии с кислотой в экстракционных условиях. С этой целью проведен расчет фрагмента данной молекулы квантово-химическими методами. Геометрия фрагмента молекулы и распределение электронной плотности на донорных атомах азота рассчитаны методом NBO



анализа (Gaussian 98) и оптимизированы на уровне теории MP2 с базисным набором 6-31G(d). Из полученных расчетных данных следует, что наибольшее значение электронной плотности приходится на атом азота триазолового кольца в положении 4, который является наиболее вероятным местом протонирования и участвует в образовании

ЭДА–связи с ионом рутения(III), что согласуется с литературными данными.

Из сравнения значений химсдвигов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реагента и его комплексов с соляной кислотой и рутением(III)  $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{ПК})]^-$  следует, что наибольшее смещение в слабое поле испытывают сигналы протонов метиновых и метиленовой групп в положениях 3, 3'; 5, 5' и 6, 6' (0,37 и 0,39; 0,72 и 0,59; 0,34 и 0,44 м.д.) в комплексе с Ru(III) и (0,16 и 0,19; 0,50 и 0,61; 0,04 и 0,10 м.д.) в комплексе с HCl. Сигнал протона  $(\text{ПК}\cdot\text{H}^+)$  располагается при 6,32 м.д. в спектре комплекса с рутением(III)  $\{(\text{ПК}\cdot\text{H})^+\cdot[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{ПК})]^- \}$  и при 6,56 м.д. в спектре комплекса реагента с соляной кислотой  $[\text{ПК}\cdot\text{H}]^+\text{Cl}^-$ . Сигналы протона в положении 5, 5' в спектре комплекса с Ru(III) испытывают расщепление (8,88 и 8,73 м.д.), что свидетельствует об извлечении рутения(III) в форме ионных ассоциатов сложного состава. Координация ПК к иону рутения(III) в ацидокомплексе осуществляется по атому азота в положении 4, как и при протонировании экстрагента.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса реагента ПК с HCl по сравнению с спектром реагента ПК, как и в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ , наибольшее смещение в сильное поле испытывают сигналы атомов углерода в положениях 3, 3' (-3,61 и -3,32) и 5, 5' (-0,67 и -0,69), что указывает на протонирование атома азота триазолового кольца, находящегося в положении 4, аналогично в спектре комплекса реагента с Ru(III) состава  $(\text{ПК}\cdot\text{H})^+\cdot[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{ПК})]^-$  – 3, 3' (-2,99 и -1,91), что свидетельствует об извлечении рутения(III) по ион-ассоциативному механизму. Смещение сигналов атомов углерода в область слабого поля (0,79 и 1,13) в положениях 5 и 5' указывает на внедрение атома азота, находящегося в положении 4, во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III). Совокупность результатов свидетельствует об извлечении рутения(III) по смешанному механизму с образованием комплекса состава  $(\text{ПК}\cdot\text{H})^+\cdot[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{ПК})]^-$ . Положения сигналов атомов углерода бензольного кольца и диоксоланового цикла в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса по сравнению со спектром реагента практически не изменяются.

На рис. 8 приведены ЭСП раствора рутения(III) в 3 М HCl и экстрактов Ru(III) с ПК в толуоле. Органическая фаза, выделенная при времени контакта фаз 5 мин, имеет характерную для ацидокомплекса рутения(III)  $([\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-)$  красную окраску и отличается от ЭСП Ru(III) в 3 М HCl тем, что в ней наблюдается интенсивная полоса поглощения при  $24800\text{ см}^{-1}$  и плечо при  $28000\text{ см}^{-1}$ . При увеличении времени контакта фаз до 1 ч возрастает интенсивность полосы поглощения при  $28000\text{ см}^{-1}$  с одновременным ее уширением до  $24800\text{ см}^{-1}$ , т.е. изменяется симметрия ацидокомплекса рутения(III), что связано с внедрением молекулы реагента во внутреннюю координационную сферу иона металла.

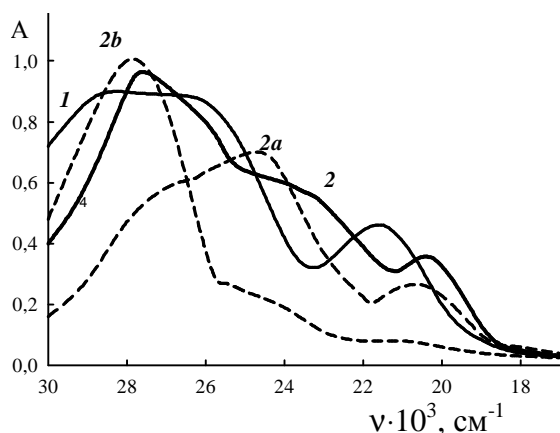
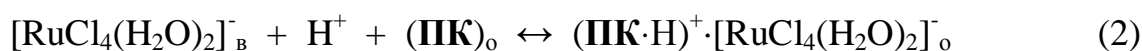


Рис. 8. ЭСП раствора Ru(III) в 3 М HCl (1) и экстракта рутения(III) ( $\tau=1$  ч) (2):  $(\text{ПК}\cdot\text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  ( $\tau=5$  мин) (2a),  $(\text{ПК}\cdot\text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{ПК}]^-$  ( $\tau=1$  ч) (2b)

Таким образом, первоначально при времени контакта фаз не более 5 мин рутений(III) извлекается по ион-ассоциативному механизму:



При дальнейшем увеличении времени контакта фаз до 1 ч происходит внедрение атома азота молекулы **ПК**, находящегося в положении 4, во внутреннюю координационную сферу иона металла, т.е. извлечение рутения(III) происходит как по ион-ассоциативному механизму, так и по координационному, в этом случае экстракционное равновесие можно описать следующим уравнением:



Из изотерм экстракции рутения(III) рассчитана средняя концентрационная константа  $\tilde{K}_{\text{конц.}} = 62,2 \pm 0,9$  (20 °C). Изменение энтальпии реакции экстракции, определенное из графической зависимости  $\lg D - (1/T)$ , составляет 39,8 кДж/моль. Величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$ , определенные расчетным путем, составляют соответственно: -10,1 кДж/моль и 170,0 Дж/моль (20 °C).

Из совокупности полученных данных можно сделать вывод, что экстракция рутения(III) из 3 М раствора HCl реагентом **ПК** осуществляется по смешанному механизму. Образование ионного ассоциата  $\{(\text{ПК}\cdot\text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})\text{ПК}]^-\}$  происходит за счет протонирования атома азота триазолового кольца, находящегося в положении 4, с одновременным внедрением его во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III), с образованием ЭДА-связи между атомом рутения и донорным атомом азота триазолового кольца.

При сравнении экстракционных свойств бис-ацилированного триэтилететраамина, пропиконазола с известными экстрагентами можно отметить их более высокую эффективность, селективность и емкость по отношению к рутению(III). Изученные реагенты обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рутению(III) и позволяют эффективно извлекать его со степенью извлечения 99 % за 2-3 ступени

экстракции из слабо- и среднекислых растворов соляной кислоты. Известные экстрагенты, такие как триоктиламин (0,14 М), тетраоктиламмонийхлорид (0,2 М), извлекают рутений(III) из 2-4 М растворов соляной кислоты с коэффициентом распределения 1...2 и позволяют только разделять платиновые металлы на два концентрата: платино-палладиевый и иридий-рутениевый. Аминооксимы (0,2 М) и производные фосфорной кислоты (0,3 М) экстрагируют рутений(III) только в слабокислых средах (менее 0,1 М HCl) с коэффициентом распределения 4...5, с дальнейшим увеличением концентрации соляной кислоты до 1 М Ru(III) не извлекается. Бис-ацилированный триэтилететраамин (0,08 М) и пропиконазол (0,1 М) извлекают рутений(III) из 0,5 М и 3 М раствора соляной кислоты с коэффициентами распределения 4,3 и 3,6 соответственно и дают возможность использовать их в качестве экстрагентов для извлечения иона металла в промышленности при соответствующих условиях. Данные реагенты позволяют отделять рутений(III) от других платиновых металлов, варьируя кислотность водной фазы, время контакта фаз и температуру.

#### Глава 4. Закономерности экстракции хлорокомплексов рутения(III) серосодержащими экстрагентами

##### 4.1. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов дигексилсульфоксидом (ДГСО)

Время контакта фаз, необходимое для установления экстракционного равновесия при извлечении рутения(III) ДГСО, составляет 2,5 ч при 50 °С (1) и 1,5 ч при 60 °С (2) (рис. 9). Все последующие опыты по экстракции проводили при времени контакта фаз 2,5 ч и температуре 50 °С.

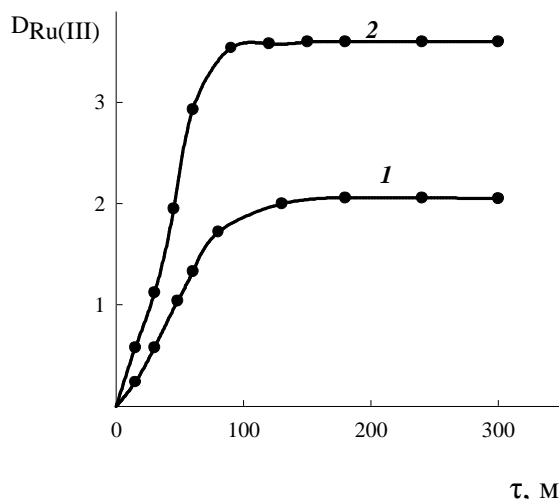


Рис. 9. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения рутения(III) при разных температурах:

$c_{ДГСО} = 0,5$  М,  $c_{oRu(III)} = 0,0027$  М,  
1 –  $t = 50$  °С, 2 –  $t = 60$  °С (соотношение водной и органической фаз 1 : 1)

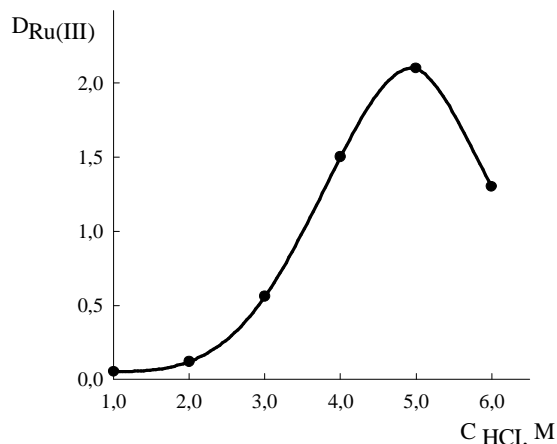


Рис. 10. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения рутения(III):  $c_{ДГСО} = 0,5$  М (разбавитель *n*-ксилол + 15 % по объему деканола),  $c_{oRu(III)} = 0,0027$  М,  $\tau = 2,5$  ч,  $t = 50$  °С

На рис. 10 представлено влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения рутения(III). С ростом концентрации кислоты в водной фазе от 1 до 5 М извлечение рутения(III) увеличивается, а с дальнейшим ростом ее концентрации величина коэффициента распределения рутения(III) уменьшается, что связано, вероятно, с соэкстракцией самой кислоты.

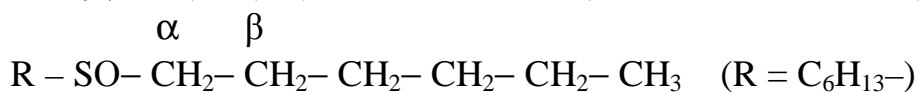
Из изотерм экстракции рутения(III) ( $50 \pm 0,5$  °С) по методу сдвига равновесия в состав извлекаемого соединения входит три молекулы реагента.

Для установления механизма экстракции рутения(III) ДГСО изучено влияние концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе раствора, равной 6 (NaCl + HCl) ( $c_{\text{HCl}} = 4 \dots 6,0$  М, а  $c_{\text{NaCl}} = 2 \dots 0$  М,  $\tau = 2,5$  ч). Из зависимости  $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$  следует, что тангенс угла наклона равен  $-2$ . Следовательно, экстракция рутения(III) осуществляется в форме ионных ассоциатов с зарядом извлекаемого комплекса  $-2$ .

Кондуктометрическое измерение электропроводности экстрактов в сухом ацетоне показало, что они являются электролитами типа 2 : 1 ( $\lambda = 190\text{--}200$  Ом $^{-1}$  см $^2$  моль $^{-1}$ ).

С ростом концентрации хлорид-ионов коэффициент распределения Ru(III) увеличивается незначительно. Из зависимости  $\lg D - p\text{Cl}$  ( $c_{\text{HCl}} = 5,0$  М) следует, что в процессе экстракции не происходит высвобождения ионов хлора из внутренней координационной сферы иона рутения(III) ( $\text{tg } \alpha = 0,2$ ).

Из сравнения химсдвигов сигналов протонов в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  реагента ДГСО и его комплексов с HCl и рутением(III) следует, что наибольшее смещение испытывают сигналы протонов метиленовых групп, находящиеся в непосредственной близости от атома серы молекулы сульфоксида в положениях  $\alpha$  и  $\beta$  (0,19 м.д.) в комплексе реагента с соляной кислотой, а также в комплексах с рутением(III) состава (ДГСО $\times$ H) $_2$ ·[RuCl $_5$ (H $_2$ O)] $^{2-}$  (I), (ДГСО $\times$ H) $_2$ ·[RuCl $_5$ (ДГСО)] $^{2-}$  (II), (ДГСО $\times$ H) $^+$ ·[RuCl $_4$ (ДГСО) $_2$ ] $^-$  (III) соответственно (0,19, 0,23 и 0,33 м.д.)



В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ДГСО с соляной кислотой наблюдается сигнал при 7,70 м.д., характерный для H $^+$ -иона протонированной молекулы сульфоксида. Протонирование ДГСО осуществляется по атому кислорода сульфоксидной группы (SO $\cdots$ H) $^+$ , что согласуется с литературными данными. В спектре комплекса ДГСО с рутением(III) этот сигнал проявляется при 6,82, 8,90 и 6,89 м.д. В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре комплексов ДГСО с рутением(III), выделенных при времени контакта фаз 2,5 и 8 ч и отвечающих составу (ДГСО $\times$ H) $_2$ ·[RuCl $_5$ (ДГСО)] $^{2-}$  и (ДГСО $\times$ H) $^+$ ·[RuCl $_4$ (ДГСО) $_2$ ] $^-$ , в положении  $\alpha$  наблюдаются два сигнала протонов при 2,52–2,59 и 2,49–2,46 м.д. соответственно. Первый сигнал свидетельствует о наличии в составе

комплекса молекулы сульфоксида, входящего во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с координацией по донорному атому кислорода. Известно, что при координации атома кислорода сульфоксидной группы ионом металла сигналы протонов метиленовых групп смещаются в область слабого поля в меньшей степени (до 2,5–2,6 м.д.), чем при координации донорными атомами серы (2,8–2,9 м.д.). Второй сигнал располагается при 2,49–2,46 м.д. и аналогичен по местоположению сигналу протонов метиленовых групп комплекса ДГСО с соляной кислотой.

На рис. 11 приведены ЭСП раствора рутения(III) в 5 М HCl и экстрактов Ru(III) с ДГСО. При времени контакта фаз ~30 мин в ЭСП органической фазы имеются полосы поглощения с максимумами при 24400 (с.) ( $\epsilon = 1,8 \times 10^3$ ) и 21440 (ср.)  $\text{см}^{-1}$  (кривая 2). С увеличением времени контакта фаз от 2,5 до 8 ч (кривые 3 и 4) возрастает интенсивность полосы поглощения при 26500  $\text{см}^{-1}$  ( $\epsilon = 12,4 \times 10^3$ ). При времени контакта фаз 8 ч полоса поглощения с максимумом при 26500  $\text{см}^{-1}$  смещается до 27120  $\text{см}^{-1}$  (с.) ( $\epsilon = 12,4 \times 10^3$ ) с одновременным усилением в спектре (кривая 5), что характерно для комплексов рутения(III) состава  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{L}$ . Полоса поглощения с максимумом при 24200  $\text{см}^{-1}$  уширяется и постепенно переходит в плечо, а при 21300  $\text{см}^{-1}$  уменьшается по интенсивности.

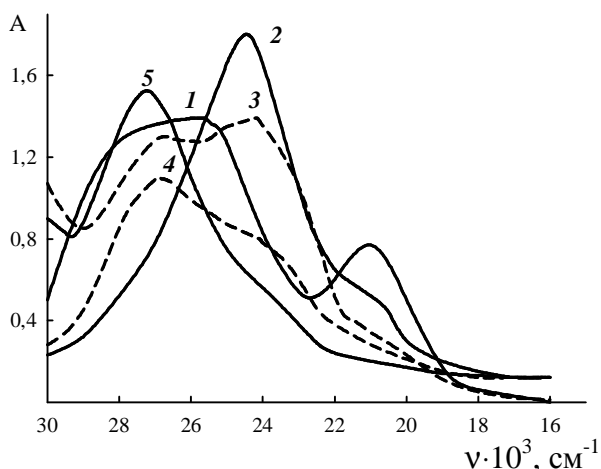
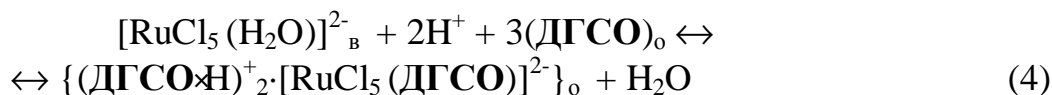


Рис. 11. ЭСП раствора Ru(III) (I) и экстрактов рутения с ДГСО, выделенных при разном времени контакта фаз:

- 2 -  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})_2^+ \cdot [\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (30 мин) (I);
- 3 -  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})_2^+ \cdot [\text{RuCl}_5(\text{ДГСО})]^{2-}$  (2,5 ч) (II);
- 4 -  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})_2^+ \cdot [\text{RuCl}_5(\text{ДГСО})]^{2-}$  (4 ч);
- 5 -  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{ДГСО})_2]^-$  (8 ч) (III)

Из интерпретации ЭСП следует, что наряду с ионными ассоциатами состава  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})_2^+ \cdot [\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  в органической фазе существуют также ионные ассоциаты, содержащие во внутренней координационной сфере рутения(III) молекулу сульфоксида  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})_2^+ \cdot [\text{RuCl}_5(\text{ДГСО})]^{2-}$  (кривые 3,4), и  $(\text{ДГСО} \cdot \text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{ДГСО})_2]^-$  (кривая 5).

При времени контакта фаз, не превышающем 2,5 ч, извлечение рутения(III) осуществляется как по ион-ассоциативному, так и по координационному механизму с внедрением одной молекулы ДГСО с координацией по донорному атому кислорода во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III), т.е. по смешанному механизму экстракции:



Из полученных изотерм экстракции рассчитана средняя концентрационная константа  $\tilde{K}_{\text{конц.}} = 3,20 \pm 0,01$  (50 °С). Изменение энтальпии реакции экстракции, определенное из графической зависимости  $\lg D - (1/T)$ , составляет 38,7 кДж/моль. Величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$ , определенные расчетным путем, составляют соответственно: -3,1 кДж/моль и 129,0 Дж/моль (50 °С).

Записаны и сравнены ИК-спектры экстрагируемых комплексов  $(\text{ДФСО}\times\text{H})^+_{2}\cdot[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (I),  $(\text{ДФСО}\times\text{H})^+_{2}\cdot[\text{RuCl}_5(\text{ДФСО})]^{2-}$  (II),  $(\text{ДФСО}\times\text{H})^+ \cdot [\text{RuCl}_4(\text{ДФСО})_2]^-$  (III). Область полос поглощения  $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$  в ИК-спектре  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ , по литературным данным, приходится на 290–332  $\text{см}^{-1}$ . В спектре ионного ассоциата состава  $(\text{ДФСО}\times\text{H})^+_{2}\cdot[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (I) валентные колебания связи  $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$  располагаются в виде интенсивной широкой полосы поглощения при 312  $\text{см}^{-1}$ , что согласуется с литературными данными и подтверждает наличие  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  в составе извлекаемой формы. В спектре комплекса II эта полоса уменьшается по интенсивности и имеет при 310  $\text{см}^{-1}$ . Наряду с этой полосой поглощения в спектре имеется полоса поглощения валентных колебаний  $\nu_{\mu}(\text{Ru}-\text{Cl})$  при 348  $\text{см}^{-1}$ , характерная для меридианального расположения атомов хлора, и  $\nu(\text{Ru}-\text{O})$  при 410  $\text{см}^{-1}$  (сл.). По сравнению со спектром ДФСО полоса поглощения сульфоксидной группы в спектре комплекса смещается с 1020 до 990  $\text{см}^{-1}$  (30  $\text{см}^{-1}$ ), что является подтверждением внедрения молекулы сульфоксида во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III). В спектре комплекса III имеются полосы поглощения при 348  $\text{см}^{-1}$  и 410  $\text{см}^{-1}$ , характерные для  $\nu_{\mu}(\text{Ru}-\text{Cl})$  (с.) и  $\nu(\text{Ru}-\text{O})$  (сл.) соответственно.

Реэкстракцию рутения(III) из органической фазы, содержащей ионные ассоциаты, осуществляли 10 % раствором тиомочевина ( $\tau = 80$  мин, степень реэкстракции 80 %). Для полной реэкстракции комплексов требуется время контакта фаз не менее 3 ч, что также свидетельствует о наличии реагента ДФСО во внутренней координационной сфере рутения(III).

Таким образом, извлечение рутения(III) из раствора HCl с концентрацией 5,0 М при времени контакта фаз 2,5 ч осуществляется по смешанному механизму. При этом происходит образование ионного ассоциата за счет протонирования атома кислорода сульфоксидной группы молекулы ДФСО с одновременным внедрением другого атома кислорода сульфоксидной группы реагента во внутреннюю координационную сферу иона рутения с образованием ЭДА-связи (соединение II)). Можно предположить, что при времени контакта фаз, равном 8 ч, извлечение рутения(III) осуществляется с образованием ионного ассоциата, содержащего во внутренней координационной сфере две молекулы реагента. Заряд ацидокомплекса понижается от 2 до 1 (соединение III).



## 4.2. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами (НСО) и сульфидами (НС)

Для нахождения оптимальных условий извлечения рутения(III) нефтяными сульфоксидами и сульфидами изучено влияние концентрации соляной кислоты в водной фазе на экстракцию рутения(III). Максимум извлечения рутения(III) **НСО** приходится на 3 М HCl, а **НС** – на 7 М HCl (рис.12). С дальнейшим ростом концентрации кислоты извлечение рутения(III) уменьшается, что связано с соэкстракцией соляной кислоты. При сравнении зависимостей коэффициентов распределения Ru(III) от концентрации соляной кислоты в водной фазе следует, что извлечение рутения(III) растворами **НСО** осуществляется в области 2-4 М HCl (3 М HCl), что соответствует условиям гидрометаллургической переработки благородных металлов, с коэффициентом распределения  $\sim 5$ , а извлечение **ДГСО** – из 5 М раствора HCl с коэффициентом распределения 2. Коэффициент распределения в 2 раза выше, чем в случае извлечения Ru(III) **ДГСО**.

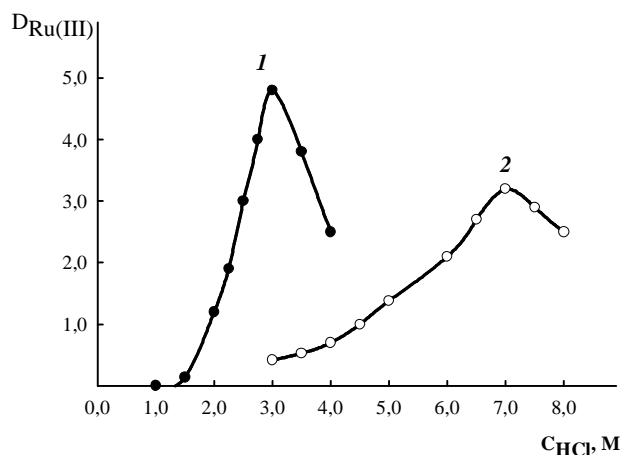


Рис. 12. Влияние концентрации соляной кислоты на коэффициент распределения рутения(III),  $c_{\text{Ru(III)}} = 0,0018 \text{ M}$ :  
 $c_{\text{НСО}} = 0,023 \text{ M}$ ,  $\tau = 5 \text{ ч}$ ,  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  (1);  
 $c_{\text{НС}} = 0,017 \text{ M}$ ,  $\tau = 10 \text{ ч}$ ,  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  (2)  
 (соотношение водной и органической фаз 1 : 1)

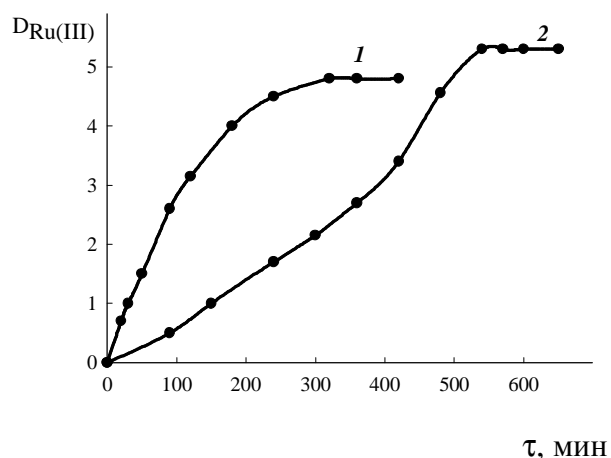


Рис. 13. Влияние времени контакта фаз на коэффициент распределения рутения(III),  $c_{\text{Ru(III)}} = 0,0018 \text{ M}$ :  
 $c_{\text{HCl}} = 3,0 \text{ M}$ ,  $c_{\text{НСО}} = 0,023 \text{ M}$ ,  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  (1);  
 $c_{\text{HCl}} = 6,0 \text{ M}$ ,  $c_{\text{НС}} = 0,017 \text{ M}$ ,  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  (2)

Изучено влияние времени контакта фаз на установление экстракционного равновесия при извлечении рутения (III) из 3 М раствора HCl растворами **НСО** в течение 5 ч при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и из 6 М раствора HCl растворами **НС** в течение 10 ч при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 13).

Получены изотермы экстракции рутения(III) растворами **НСО** при  $50 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Методом насыщения оценено количество молекул **НСО**, входящих в состав извлекаемого соединения. В состав извлекаемого соединения входит одна молекула реагента (рис. 14, 15).

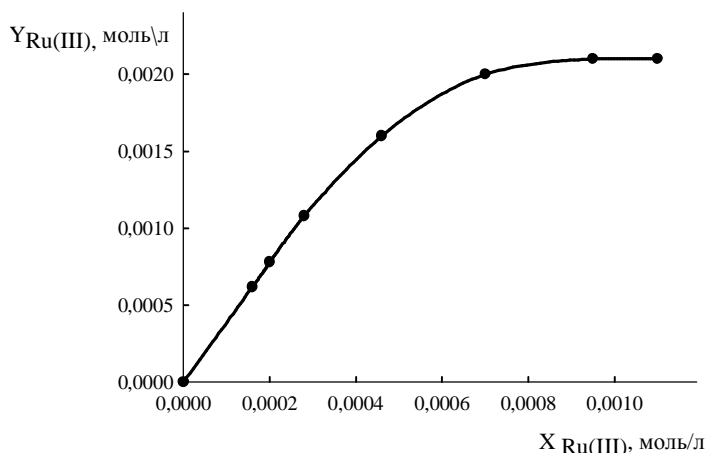


Рис. 14. Изотерма экстракции рутения(III):  
 $c_{\text{HCO}} = 0,023 \text{ M}$  (разбавитель *n*-ксилол + 15 % по объему деканола),  $c_{\text{HCl}} = 3 \text{ M}$ ,  $\tau = 5 \text{ ч}$

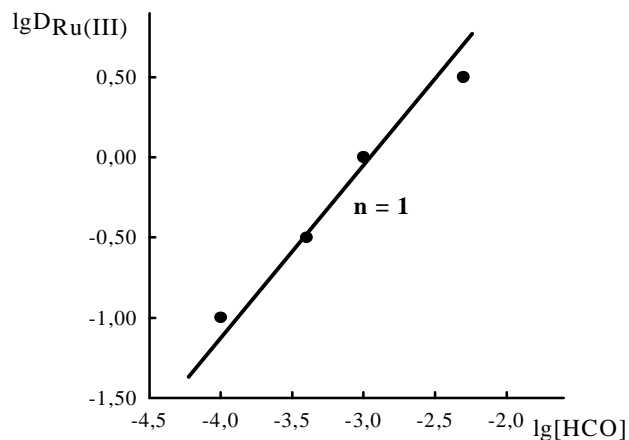


Рис. 15. Влияние свободной концентрации экстрагента на коэффициент распределения Ru(III):  
 $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X_{\text{Ru(III)}} = 0,0003 \text{ M}$ ,  $c_{\text{HCl}} = 3,0 \text{ M}$ ,  
 $\tau = 5,0 \text{ ч}$

Для установления механизма экстракции рутения(III) растворами **НСО** изучено влияние концентрации ионов водорода при постоянной ионной силе раствора, равной 3 ( $\text{NaCl} + \text{HCl}$ ). Из зависимости  $\lg D = f(\lg[\text{H}^+])$  при экстракции растворами **НСО**  $D_{\text{Ru(III)}}$  следует, что в изученном интервале концентраций ионов водорода изменяются незначительно.

Кондуктометрическое измерение электропроводности экстрактов Ru(III) с **НСО** и **НС** в сухом ацетоне показало, что они не являются электролитами ( $\lambda \sim 6\text{-}10 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 \text{ моль}^{-1}$ ).

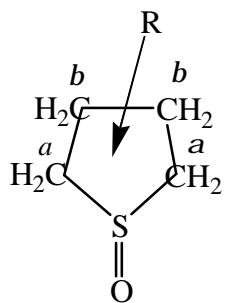
Из зависимости  $\lg D - \lg[\text{Cl}^-]$  следует, что при экстракции Ru(III) растворами **НСО** ( $c_{\text{HCl}} = 3,0 \text{ M}$ ) и **НС** ( $c_{\text{HCl}} = 6,0 \text{ M}$ ) тангенс угла наклона равен 1, т.е. в процессе экстракции происходит высвобождение одного иона хлора из внутренней координационной сферы хлорокомплекса рутения(III).

Из совокупности результатов можно предположить, что молекула **НСО** и **НС** внедряется во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с высвобождением одного иона хлора и образованием нейтральной формы извлекаемого соединения.

Элементный анализ выделенных экстракционных соединений **НСО** и **НС** с Ru(III) свидетельствует в пользу образования комплексов  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{НСО})]$ ,  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{НС})]$ .

В ИК-спектре комплекса  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{НСО})]$  по сравнению со спектром **НСО** полоса поглощения сульфоксидной группы смещается с  $1040 \text{ см}^{-1}$  до  $990 \text{ см}^{-1}$  (на  $50 \text{ см}^{-1}$ ), что является подтверждением внедрения молекулы сульфоксида во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с образованием связи Ru-O. В области деформационных колебаний  $\delta(\text{OH})$  имеется полоса поглощения средней интенсивности с максимумом при  $1630 \text{ см}^{-1}$ , это позволяет предположить о наличии молекул воды в составе экстракционного комплекса. В спектре комплекса состава  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{НСО})]$  имеются сильные полосы поглощения при  $312$ ,  $330$  и  $345 \text{ см}^{-1}$ ,

соответствующие колебаниям связи  $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$ , а также слабые полосы при 416 и  $380 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие  $\nu(\text{Ru}-\text{O})$ .



В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  экстракционного комплекса **НСО** с рутением(III), выделенного при времени контакта фаз 5 ч и отвечающего составу  $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{НСО})]$ , наблюдается большее смещение сигналов протонов метиленовых групп в слабое поле, находящихся в непосредственной близости от атома серы (положения  $\alpha$  и  $\beta$ ) молекул сульфоксидов при 2,44 (2,14) и 1,24 (1,15) м.д., по сравнению со спектром экстрагента. Это свидетельствует о наличии в составе комплекса молекулы сульфоксида, входящего во

внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с координацией по донорному атому кислорода. Известно, что при координации металла через атом кислорода сульфоксидной группы сигналы протонов метиленовых групп слабее смещаются в область слабого поля, чем при координации по донорным атомам серы, и проявляются при 2,8–2,9 м.д. Сигнал протонов молекул воды, входящих во внутреннюю координационную сферу рутения(III), наблюдается в области 6,73 м.д.

Исходя из полученных данных можно полагать, что извлечение рутения(III) из 3 М  $\text{HCl}$  растворами **НСО** при времени контакта фаз, не превышающем 5 ч, осуществляется по координационному механизму:



Из полученных изотерм экстракции рассчитана средняя концентрационная константа  $\tilde{K}_{\text{конц.}} = 1070,0 \pm 50,0$  ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Изменение энтальпии реакции экстракции, определенное из графической зависимости  $\lg D - (1/T)$ , составляет 58,9 кДж/моль. Величины  $\Delta G$  и  $\Delta S$  определенные расчетным путем, составляют соответственно: -18,7 кДж/моль и 240,0 Дж/моль ( $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Реэкстракцию рутения(III) из органической фазы осуществляли 10 % раствором тиомочевины (при времени контакта фаз 2 ч степень реэкстракции составляет 80 %). Для полного извлечения рутения(III) в водную фазу требуется время реэкстракции не менее 4 ч. Невозможность полной реэкстракции при малом времени контакта фаз также подтверждает наличие молекулы **НСО** в во внутренней координационной сфере рутения(III).

Таким образом, извлечение рутения(III) растворами **НСО** и **НС** из солянокислых растворов (при 3 и 6 М  $\text{HCl}$ , 5 и 10 ч, 50 и  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно) осуществляется по координационному механизму. Происходит внедрение молекулы сульфоксида во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с координацией по донорному атому кислорода сульфоксидной группы.

Проведенные исследования по экстракции рутения(III) серосодержащими соединениями из солянокислых растворов показали (3 М HCl,  $\tau$  5 ч, 50 °C), что рутений(III) извлекается **НС** (0,02 М) с коэффициентом распределения  $\sim 5$ ; **ДГСО** (0,5 М) –  $\sim 0,6$ ; а **НС** (0,02 М) –  $\sim 0,01$ . Экстракция рутения(III) **ДГСО** и **НС** может быть осуществлена из водных растворов с концентрацией соляной кислоты свыше 5 М при повышенной температуре. Поэтому, вероятно, **НСО** является более эффективным экстрагентом при извлечении рутения(III) из солянокислых растворов, чем **ДГСО** и **НС**.

### Выводы:

1. Впервые установлены закономерности экстракции рутения(III) из солянокислых растворов *бис*-ацилированным триэтилентетраамином, (1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазолом (пропиконазолом), дигексилсульфоксидом, а также нефтяными сульфоксидами и сульфидами.
2. На основании совокупности методов сдвига равновесия и химического анализа, а также ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , ИК–спектроскопии, кондуктометрии определен состав экстрагируемых комплексов, выяснены донорные центры экстрагентов и предположено строение внутренней координационной сферы экстракционных комплексов.
3. Предложены и обоснованы механизмы экстракции рутения(III) из солянокислых растворов:
  - координационный – при экстракции *бис*-ацилированным триэтилентетраамином, где донорные атомы вторичного аминного азота реагента внедряются во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с образованием ЭДА-связи с атомом рутения; нефтяными сульфоксидами, молекулы которых внедряются во внутреннюю координационную сферу иона рутения(III) с координацией по донорному атому кислорода сульфоксидной группы, и нефтяными сульфидами – по донорному атому серы;
  - смешанный – при экстракции производным триазола (1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазол), где образуется ионный ассоциат за счет протонирования донорного атома азота триазолового кольца, находящегося в положении 4; происходит и одновременное внедрение его во внутреннюю координационную сферу иона рутения с координацией по донорному атому азота триазолового кольца того же положения; дигексилсульфоксидом с образованием ионного ассоциата за счет протонирования донорного атома кислорода сульфоксидной группы молекулы экстрагента и одновременным внедрением во внутреннюю координационную сферу иона рутения, образуя ЭДА-связь между атомом рутения и донорным атомом кислорода сульфоксидной группы.
4. Найдена стехиометрия и дана количественная интерпретация реакции экстракции рутения(III) изученными экстрагентами. Рассчитаны

концентрационные константы и термодинамические функции реакции экстракции.

5. Показано, что нефтяные сульфоксиды являются более эффективными экстрагентами при извлечении рутения(III) из солянокислых растворов, чем дигексилсульфоксид и нефтяные сульфиды.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Бондарева С.О. Исследование экстракции рутения(III) *бис*-ацилированным триэтилентетраамином из растворов соляной кислоты // Журнал неорганической химии – 2005. – Т. 50. – № 8. – С. 1288-1292.
2. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Кунакова Р.В. Изучение экстракции рутения(III) из солянокислых растворов дигексилсульфоксидом // Журнал неорганической химии – 2006. – Т. 51. – № 7. – С. 1219-1225.
3. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Кунакова Р.В. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения(III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами // Журнал неорганической химии – 2007. – Т. 52. – № 5. – С. 872-877.
4. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения (III) из солянокислых растворов производным триазола // Журнал неорганической химии – 2007. – Т. 52. – № 5. – С. 866-871.
5. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Муринов Ю.И., Резник Л.Б. Исследование экстракции рутения(III) *бис*-ацилированным триэтилентетраамином из растворов соляной кислоты // Тезисы докладов XIII Рос. конф. по экстракции. – Москва. – 2004. – С. 183.
6. Афзалетдинова Н.Г., Рямова Л.М., Резник Л.Б. Изучение экстракции рутения(III) из солянокислых растворов дигексилсульфоксидом // Тезисы докладов XIII Рос. конф. по экстракции. – Москва. – 2004. – С. 182.
7. Рямова Л.М. Экстракция рутения(III) азотсодержащим экстрагентом // Тез. докладов в сб. «Материалы республиканской науч.-практ. конф. мол. ученых». – Уфа: УГИС, 2004. – С. 98-99.
8. Рямова Л.М., Афзалетдинова Н.Г., Кунакова Р.В., Резник Л.Б. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения(III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами и сульфидами // Тез. докладов в сб. II Междунар. науч.-техн. конф. «Инновации и перспективы сервиса». – Уфа: УГИС, 2005г. – С. 225-228.
9. Рямова Л.М., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения(III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами // Тез. докладов в сб. XVIII Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Москва. – 2006. – С. 197-199.

10. Рямова Л.М., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Анионообменная экстракция рутения (III) производным триазола из растворов соляной кислоты // Тез. докладов в сб. XVIII Междунар. Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. – Москва. –2006. – С. 199-201.