

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАБРОМОДИОКСОСМАТА(VI) КАЛИЯ

*О.В. Рудницкая, *И.В. Линько, *Е.К. Култышкина, *Ю.Н. Бурвикова

* Российский Университет дружбы народов

Методом ЭСП исследовано поведение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в растворах HBr различной концентрации, установлены химические формы существования осмия в этих растворах, разработана методика синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ из $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Свойства $K_2[OsO_2Br_4]$ изучены методами ИКС, ЭСП и ТГ.

Галогенокомплексы осмия относятся к числу наиболее важных в практическом отношении соединений этого элемента. Хлоро- и бромосоединения осмия(IV) достаточно хорошо изучены различными методами как в кристаллическом состоянии, так и в растворах, а хлорокомплексы осмия(VI) исследованы в меньшей степени [1, 2]. Данные по синтезу и свойствам бромосоединений осмия(VI) в литературе весьма немногочисленны [3-5].

Бромосоединения осмия(VI) состава $K_2[OsO_2Br_4] \cdot 2H_2O$, $(NH_4)_2[OsO_2Br_4]$ впервые были получены Винтребертом [3] реакцией оксонитроосматов(VI), соответственно, калия и аммония с бромоводородной кислотой на холоду. В ИК спектрах красно-коричневых $M_2[OsO_2Br_4]$ ($M = K, Cs, NH_4$) наблюдаются полосы поглощения $\nu_{as}(OsO_2)$ при $839 - 843 \text{ см}^{-1}$, $\delta(OsO_2)$ при $290 - 295 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(Os-Br)$ – в области $220 - 228 \text{ см}^{-1}$ [4, 5]. В спектрах КР обнаружены полосы $\nu_s(OsO_2)$ при 899 см^{-1} и $\nu(Os-Br)$ при 193 и 182 см^{-1} [4]. Иных сведений о свойствах тетрабромодиоксоосматов(VI), их поведении в растворах нами в литературе не найдено.

Цель данной работы – синтез и изучение свойств тетрабромодиоксоосмата(VI) калия.

В качестве исходного соединения для синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ был выбран $K_2[OsO_2(OH)_4]$, который достаточно

просто и практически количественно получается из OsO_4 [6].

Известно [7], что состав продуктов взаимодействия $K_2[OsO_2(OH)_4]$ с хлороводородной кислотой зависит от ее концентрации. При $C(HCl) > 5$ моль/л образуются хлорокомплексы $Os(IV)$ различного состава, а при меньших значениях концентрации HCl – тетрахлородиоксо- и акватрихлородиоксоосмат(VI)-ионы. Так как состав продуктов, образующихся при взаимодействии $K_2[OsO_2(OH)_4]$ с бромоводородной кислотой, без сомнения, должен зависеть от концентрации HBr , то для выбора оптимальных условий синтеза было изучено поведение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в растворах HBr различной концентрации с использованием метода электронной спектроскопии. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на приборе Specord M40.

Установлено, что растворение $K_2[OsO_2(OH)_4]$ ($C_{Os} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в $0.5 - 2.0$ М бромоводородной кислоте сопровождается образованием желтоватых, а в 4.0 М HBr – красновато-коричневых растворов. ЭСП растворов не содержат полос поглощения, характерных для $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Однако в зависимости от концентрации бромоводородной кислоты, наблюдаются значительные различия в ЭСП соответствующих растворов как по положению, так и по интенсивности полос поглощения.

ЭСП свежеприготовленных растворов $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в 4.0 М НВг (рис. 1, кривая 1) содержат полосы поглощения с максимумами при 434 ($\epsilon = 5220$) и 486 ($\epsilon = 3120$) нм и плечами в области 385 ($\epsilon = 2300$) и 526 ($\epsilon = 1970$) нм, характерные для $[OsBr_5(H_2O)]^-$ – ионов [8]. Анализ спектров показал, что в свежеприготовленных растворах приблизительно 70% осмия, а в выдержанных в течение часа растворах (рис. 1, кривая 2) весь осмий находится в виде $[OsBr_5(H_2O)]^-$ – ионов. Ионы $[OsBr_6]^{2-}$ являются единственной поглощающей формой в выдержанных в течение пяти суток растворах. ЭСП этих растворов (рис. 1, кривая 3) совпадают с ЭСП $[OsBr_6]^{2-}$ -иона, приведенных в [8, 9], и характеризуются следующими полосами поглощения: 345 нм ($\epsilon = 1600$), 400 нм ($\epsilon = 5750$), 420 нм ($\epsilon = 5300$), 443 нм ($\epsilon = 8380$) и 488 нм ($\epsilon = 6160$), 562 нм ($\epsilon = 1090$).

ЭСП свежеприготовленных растворов $K_2[OsO_2(OH)_4]$ в 0.5 М НВг содержат одну полосу поглощения с $\lambda_{max} = 296$ нм ($\epsilon = 6900$). Повышение концентрации кислоты до 2.0 М не приводит к появлению новых полос поглощения, но сопровождается смещением максимума полосы поглощения до 304 нм и увеличением ее интенсивности в 1.7 раза.

Наблюдаемые нами отличия в ЭСП растворов в 2.0 и 0.5 М НВг связаны, вероятно, с присутствием в растворах двух поглощающих форм: $[OsO_2Br_4]^{2-}$ и $[OsO_2Br_3(H_2O)]^-$. С учетом данных работы [7] можно предположить доминирующий вклад тетрабромодиоксоосмат(VI)-ионов в случае 2.0 М НВг и акватированной формы $[OsO_2Br_3(H_2O)]^-$ – в 0.5 М. Совпадение ЭСП свежеприготовленных и выдержанных в течение недели растворов указывает на их устойчивость и отсутствие восстановления Os(VI).

На основании полученных данных для синтеза $K_2[OsO_2Br_4]$ из $K_2[OsO_2(OH)_4]$ нами был выбран раствор НВг с концентрацией 2 М.

Синтез $K_2[OsO_2Br_4]$ осуществляли следующим образом. К 5 мл 2.0 М НВг небольшими порциями при постоянном перемешивании прибавляли 0.6 г кристаллического $K_2[OsO_2(OH)_4]$. Затем к полученному темно-коричневому раствору постепенно прибавляли 5 мл этанола и через 20 мин реакцию смесь отфильтровывали через стеклянный фильтр Шотта № 4 для отделения образовавшегося в небольших количествах диоксида осмия. Фильтрат помещали в вакуум-эксикатор над концентрированным раствором H_2SO_4 . Через сутки наблюдалось образование темно-коричневых кристаллов ромбической и шестиугольной формы. Через три дня осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством охлажденного этанола и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора(V). Выход продукта реакции составил 67%.

Выделенный продукт проанализирован на содержание осмия и бромид-ионов. Экспериментальные значения массовых долей свидетельствуют об образовании соединения состава $K_2[OsO_2Br_4]$.

Найдено, %: Os – 29.4; Br – 51.8.

Для $K_2[OsO_2Br_4]$ вычислено, %: Os – 30.68; Br – 51.55.

Синтезированное соединение изучено методами ИК спектроскопии (Specord M82, таблетка с KBr) и термогравиметрического анализа (дери- ватограф Q-1500D системы MOM). Методом ЭСП исследовано поведение $K_2[OsO_2Br_4]$ в растворах бромоводородной кислоты различной концентрации.

В ИК спектре $K_2[OsO_2Br_4]$ в области 4000-400 cm^{-1} наблюдается одна интенсивная полоса поглощения с максимумом 842 cm^{-1} , обусловленная валентными колебаниями осмильной группировки $\nu_{as}(OsO_2)$, что хорошо согласуется с данными [5]. Отсутствие в ИК спектре соединения полос поглощения в области валентных $\nu(OH)$ и

деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O})$ колебаний согласуется с данными элементного анализа об образовании безводного соединения.

Синтезированное соединение устойчиво в сухой воздушной атмосфере и не претерпевает каких-либо изменений при нагревании на воздухе до 285°C , что также свидетельствует об отсутствии молекул воды в его составе. Термическое разложение $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ происходит в интервале $285 - 845^\circ\text{C}$, сопровождается образованием бромида калия, брома и диоксида осмия, который окисляется кислородом воздуха с образованием летучего тетраоксида осмия. Твердофазным продуктом термоллиза при 845°C является бромид калия. Вычисленное и экспериментальное значения убыли массы соответственно равны 61.61 и 61.4%.

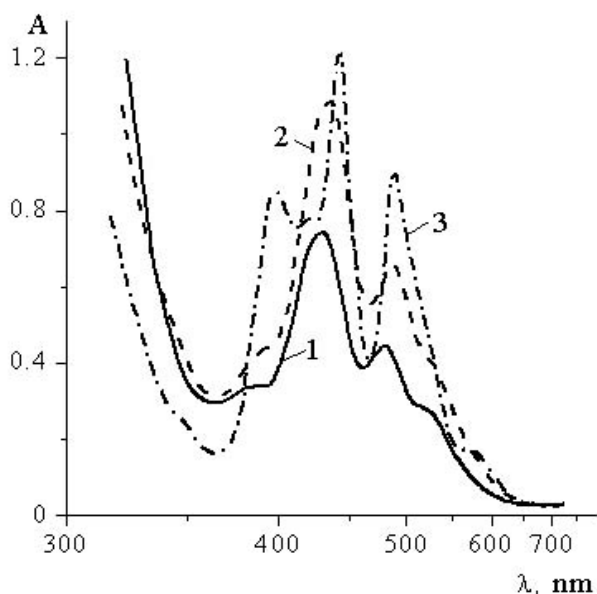


Рис. 1. ЭСП раствора $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ в 4.0 М НВг во времени. Время выдержки: 5 мин (кривая 1), 1 ч (кривая 2), 5 дней (кривая 3).

ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 0.5 М НВг (рис. 2, кривая 1) характеризуются полосой с $\lambda_{\text{max}} = 298$ нм и практически не меняются в течение месяца. В ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 2.0 М НВг

максимум полосы находится при 303 нм (рис. 2, кривая 2). В ЭСП растворов в 2.0 М НВг, записанных через месяц, наблюдаются полосы, характерные для $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$, интенсивность которых указывает на восстановление примерно 10% осмия.

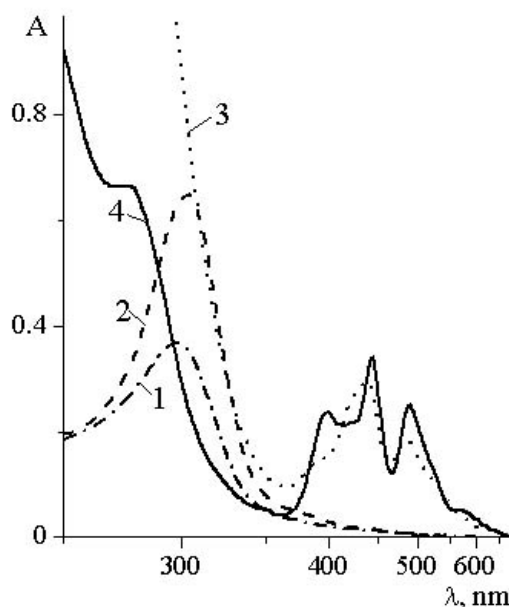


Рис. 2. ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 0.5 М НВг (кривая 1), 2.0 М НВг (кривая 2), 5.0 М НВг (кривая 3) и выдержанного в течение месяца раствора в 5.0 М НВг (кривая 4).

ЭСП свежеприготовленных растворов $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в 5.0 М НВг (рис. 2, кривая 3) содержат полосы: 437 ($\epsilon = 7800$), 488 ($\epsilon = 5000$) нм, свидетельствующие о практически количественном восстановлении Os(VI) до Os(IV) с образованием $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ -ионов.

Растворы, выдержанные в течение месяца, содержат только $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ -ионы и их ЭСП характеризуются следующими полосами поглощения: 275 пл. ($\epsilon = 21700$), 345 пл. ($\epsilon = 1300$), 400 ($\epsilon = 5600$), 420 пл. ($\epsilon = 5100$), 443 ($\epsilon = 8400$), 490 ($\epsilon = 6200$), 515 пл. ($\epsilon = 3200$), 565 пл. ($\epsilon = 1000$) нм (рис. 2, кривая 4).

Таким образом, выполненные исследования показали, что $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ и $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ в растворах бромоводородной

кислоты образуют одинаковые химические формы: $[\text{OsO}_2\text{Br}_4]^{2-}$ и $[\text{OsO}_2\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ в 0.5 – 2.0 М НВr; $[\text{OsBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ и $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ в растворах с концентрацией НВr выше 2.0 М.

На основании изучения поведения

$\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ в растворах НВr разработана методика синтеза $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ из $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$; соединение выделено в твердую фазу и изучено методами ИК и электронной спектроскопии и термогравиметрии.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Металлургия осмия / Н.М. Сеницын [и др.] – Алма-Ата : Наука Каз. ССР, 1981. – 186 с.
2. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Буслаева Т.М. [и др.] – Минск : Университетское, 1990. – 279 с.
3. Wintrebert, M.L. Recherches sur quelques sels complexes de l'osmium hexavalent / M. L. Wintrebert // Ann. chim. phys. – 1903. – Vol. 28, ser. 7. – P. 15-144.
4. Griffith, W.P. Oxy-complexes and their vibrational spektr / W. P. Griffith // J. chem. soc. – A. – 1969. – P. 211–218.
5. Jezowska-Trzebiatowska, B. The nature and spectroscopic character of the metal-oxygen bonding of some heavy metals / B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Hanuza, M. Baluka // Acta phys. polon. – 1970. – Vol. A38, № 4. – P. 563 – 593.
6. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы (справочник) / Отв. ред. И. И. Черняев. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
7. Mouchel, B. Novel oxo-osmate(VI) species. Part 1. Evidence for aquatrichlorodioxo-osmate(1-) $[\text{OsO}_2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ and trihydroxotrioxo-osmate(3-) / B. Mouchel, C. Bremard // J. chem. res. (S). – 1978. – P. 312-313.
8. Müller, H. Hydrolyse Produkte von Hexabromoosmat(IV), OsBr_6^{2-} / H. Müller, H. Scheible // Z. anorg. allg. chem. – 1986. – B. 533. – S. 197-204.
9. Jörgensen, K.Ch. Electron transfer spectra of hexahalide complexes / K. Ch. Jörgensen // Mol. phys. – 1959. – Vol. 2, № 3. – P. 309-322.