

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРАБРОМОДИОКСОСМАТА(VI) КАЛИЯ

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

\* Российский Университет дружбы народов

**М**етодом 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  $899 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu(Os-Br)$  при  $193$  и  $182 \text{ см}^{-1}$  [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 аквагидратированной 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 реакционную 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 осмийной 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  $285^\circ\text{C}$ , 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 термолитиза при  $845^\circ\text{C}$  является бромид калия. Вычисленное и экспериментальное значения убыли массы соответственно равны 61.61 и 61.4%.

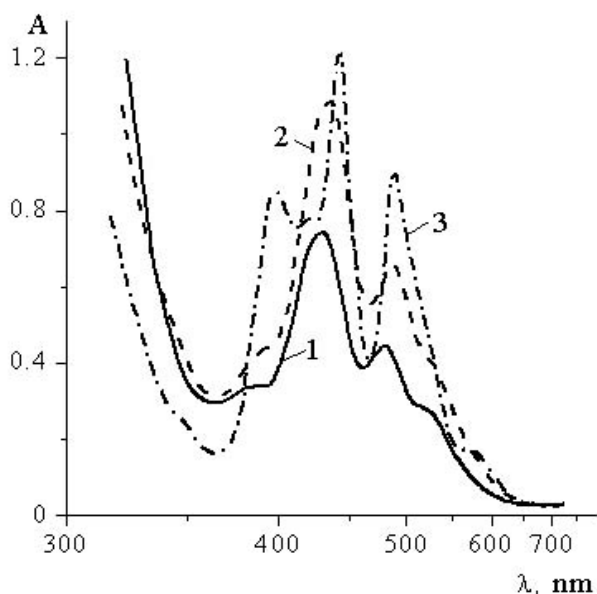


Рис. 1. ЭСП раствора  $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$  в 4.0 М НВг во времени. Время выдержки: 5 мин (кривая 1), 1 ч (кривая 2), 5 дней (кривая 3).

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.

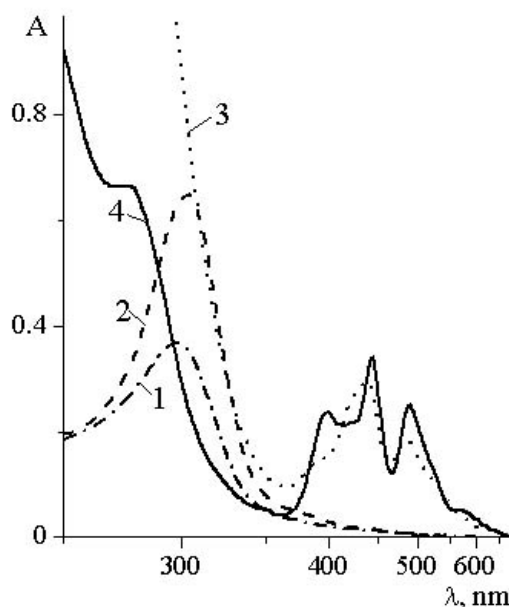


Рис. 2. ЭСП свежеприготовленных растворов  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$  в 0.5 М НВг (кривая 1), 2.0 М НВг (кривая 2), 5.0 М НВг (кривая 3) и выдержанного в течение месяца раствора в 5.0 М НВг (кривая 4).

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  $\text{Os(VI)}$  до  $\text{Os(IV)}$  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 нм ( $\epsilon = 21700$ ), 345 нм ( $\epsilon = 1300$ ), 400 нм ( $\epsilon = 5600$ ), 420 нм ( $\epsilon = 5100$ ), 443 нм ( $\epsilon = 8400$ ), 490 нм ( $\epsilon = 6200$ ), 515 нм ( $\epsilon = 3200$ ), 565 нм ( $\epsilon = 1000$ ) 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),  $\text{OsBr}_6^{2-}$  / 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.