

УДК 546.98:543845:543.846

## Химические превращения соединений палладия в сорбционных процессах

С. А. Симанова, Н. М. Бурмистрова, М. В. Афонин

*СВЕТЛАНА АЛЕКСАНДРОВНА СИМАНОВА — доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (СПбГТИ (ТУ)). Область научных интересов: координационная химия платиновых металлов, сорбционные процессы. E-mail harris@NE8311.spb.edu*

*НАТАЛЬЯ МИХАЙЛОВНА БУРМИСТРОВА — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии СПбГТИ(ТУ). Область научных интересов: координационная химия палладия, сорбционные процессы.*

*МИХАИЛ ВЛАДИМИРОВИЧ АФОНИН — аспирант кафедры неорганической химии СПбГТИ(ТУ). Область научных интересов: сорбционные процессы извлечения платины, палладия.*

190013 Санкт-Петербург, Московский пр. 26, СПбГТИ(ТУ), тел. (812)316-64-41, факс (812)712-77-91

### Введение

Сорбция платиновых металлов (ПМ) различными сорбентами широко используется для их извлечения, концентрирования и разделения [1—7]. Однако механизм сорбционного извлечения металлов платиновой группы, в том числе и палладия, во многих случаях не изучен. Данные о составе и строении комплексов, образующихся при взаимодействии палладия с функциональными группами сорбентов, как полимерными лигандами, представляют самостоятельный интерес для координационной химии, а в прикладном аспекте способствуют совершенствованию методов сорбционного концентрирования и созданию новых высокоэффективных гетерогенных металлокомплексных систем [8—10].

В настоящей статье обсуждаются сорбционные методы концентрирования палладия комплексообразующими сорбентами гранулированной и волокнистой структуры. Основное внимание уделено установлению состава и строения комплексов палладия, образующихся в фазе сорбентов с азот- и серосодержащими функциональными группами.

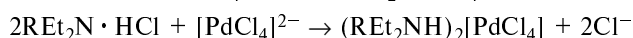
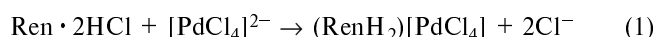
### Азотсодержащие сорбенты

#### *Сорбенты с алифатическими аминами*

Наибольшее внимание при изучении сорбции палладия уделяется азотсодержащим сорбентам. Хлорокомплексы Pd(II) с азотсодержащими сорбентами, в зависимости от условий сорбции (кислая или нейтральная среда), могут образовывать либо внешнесферные комплексы с протонированными аминогруппами, либо вступать в реакции комплексообразования с сорбентом как полимерным лигандом [2, 3, 6, 7].

Гранулированные сорбенты на основе сополимеров глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом, модифицированные этилендиамином ГМА-ЭДМА-ЭДА (Ren) и диэтиламином ГМА-ЭДМА-ДЭА (REt<sub>2</sub>N), исследованы по отношению к K<sub>2</sub>[PdCl<sub>4</sub>] и хлорокомплексам других ПМ [11—14]. Сорбцию проводили в статических условиях из солянокислых растворов (0,1—4,0 М HCl) и сульфатно-хлоридных. Статическая

обменная емкость (СОЕ) зависит от природы металла и уменьшается в ряду: Pt(II) > Pd(II) > Ir(III). Чем меньше кислотность и солевой фон растворов, тем СОЕ больше. Установлено [11—14], что сорбция хлоридных комплексов Pd(II) в солянокислых растворах происходит преимущественно по анионообменному механизму (1).



Сложный характер кинетических кривых позволяет предположить смешанно-диффузионный характер механизма сорбции. Значения коэффициентов внутренней диффузии при сорбции из 1 М HCl сорбентом ГМА-ЭДМА-ЭДА составляют  $3,2 \cdot 10^{-8}$  (20 °C) и  $6,3 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>·с (98 °C) [14] и близки к найденным для ионообменных смол. При нагревании ониевых хлорокомплексов Pd(II) в фазе сорбентов происходит андерсоновская перегруппировка с образованием диаминов (2).



В случае сорбции K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> из нейтральных хлоридных растворов в фазе сорбента обнаружены диаминодихлорокомплексы [RenPdCl<sub>2</sub>] и *цис*-[(REt<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub>]. Образование ониевых форм хлорокомплексов Pd(II) и диаминодихлорокомплексов подтверждено ИК-спектрометрией в дальней области, спектрами диффузного отражения и синтезом модельных комплексов с мономерными лигандами [11—14]. При сорбции Pd(II) из азотнокислых и нитратных растворов сорбентом ГМА-ЭДМА-ДЭА в фазе сорбентов установлено образование в 1 М HNO<sub>3</sub> комплексов [Pd(REt<sub>2</sub>N)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, в 1 М KNO<sub>3</sub> при pH ~ 4 — комплексов [Pd(REt<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> и [Pd(REt<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> при pH ~ 5 [13].

Методами потенциометрического титрования изучали сорбцию хлорокомплексов Pd(II) в зависимости от pH равновесного раствора и длины цепи функциональных групп низкоосновных анионитов — хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного этилендиамином и его производ-

ными (АН-221, АН-511, АН-541) [15]. Авторы считают, что на депротонированных формах сорбция осуществляется с образованием аминоклорокомплексов Pd(II), а на протонированных — происходит анионный обмен. В фазе анионитов возможно образование и полиядерных координационных центров [15].

Хлоридные комплексы Pd(II) и других ПМ извлекали из солянокислых растворов сополимером стирола с дивинилбензолом, аминированным алифатическими полиаминами (ДЭТА, РОЛ-ДЭТА) в присутствии  $10^6$ – $10^7$ -кратного избытка солей цветных металлов и железа [16–18]. Методами спектрофотометрии и спектроскопической дифрактометрии показано, что в растворах 1 М HCl сорбция  $K_2[PdCl_4]$  обусловлена ионообменным взаимодействием, а при pH > 1 сопровождается внутрисферной координацией металлов с атомами азота и образованием координационных узлов типа  $PdN_2Cl_2$  и  $PdN_4$  [16–18].

Из солянокислых растворов Pd(II), Pt(IV) извлекаются практически нацело (98–100%) поликонденсационными анионитами сетчатой структуры на основе эпихлоргидрина (ЭПХГ) и алифатических полиаминов (ДЭТА и ПЭПА) [19]. На основании данных ИК спектроскопии и результатов элементного анализа авторы [20, 21] предполагают, что при сорбции Pd(II) из 1 М раствора KCl в фазе сорбента возможно образование диаминных комплексов *цис*-конфигурации и комплексов хелатного типа. Из кислых растворов хлорокомплексы Pd(II) извлекаются в форме ионных ассоциатов [21]. Аналогичные формы обнаружены при сорбции Pd(II) из солянокислых растворов (1–9 М HCl) на высокомолекулярной смоле, импрегнированной три-*n*-октиламином [22].

Хелатообразующая ионообменная смола на основе салицилалдоксида и формальдегида проявляет свойства селективного ионита и позволяет количественно отделить Pd(II) от Cu(II) [23].

Изучены сорбционные свойства азотсодержащих гетероцепных сорбентов на основе полиэтиленполимина (ПЭИ), диэтилтриамина (ДЭТА), гексаметиленгуанидина и других производных гуанидина в солянокислых растворах по отношению к Pd(II), Ir(IV), Pt(IV) [24]. Отмечается, что эффективность сорбентов на основе производных гуанидина по отношению к Pd(II) значительно ниже. Механизм взаимодействия металлов с сорбентом не обсуждается [24].

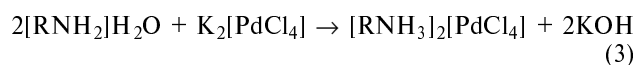
Статическим методом изучены некоторые особенности сорбционных взаимодействий хитозана с  $K_2PdCl_4$  в растворах 0,1–1 М KCl (pH 4,2–5,3). Отмечается возможность образования комплексов с внутрисферным замещением лигандов [25].

В последние годы внимание исследователей привлекают волокнистые сорбенты на основе полиакрилонитрила (ПАН), содержащие алифатические аминоксольные группы. Сорбенты волокнистой структуры, построенные из линейных или разветвленных макромолекул волокна, обладают лучшей способностью к набуханию, имеют значительно более развитую активную поверхность, что обеспечивает им хорошие емкостные и кинетические свойства, выгодно отличающие их от гранулированных сорбентов с аналогичными функциональными группами [3, 5].

Сорбционные свойства волокон на основе ПАН, модифицированного полиэтиленполиамином (ГЛИ-

ПАН-А, ГЛИПАН-2) и аминогуанидином (ГЛИПАН-3), исследованы в солянокислых, хлоридных и сернокислых растворах по отношению к хлоро- и сульфатоккомплексам Pd(II) [26–28]. Хлорокомплексы Pd(II) извлекаются этими волокнами с высокой скоростью как из солянокислых (0,1–1,0 М HCl), так и из хлоридных (0,1–0,5 М NaCl) растворов, что позволяет предположить однотипный механизм сорбционного извлечения [26]. В ИК спектре волокон ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-3 в дальней инфракрасной области (ДИК, 200–400  $cm^{-1}$ ) после сорбции хлорокомплексов Pd(II) из кислых растворов проявляются полосы валентных колебаний  $\nu_{Pd-Cl}$ , характер и положение которых свидетельствует о сохранении в фазе волокон плоского квадратного аниона  $[PdCl_4]^{2-}$  и образовании ониевых комплексов  $(R_2NH_2)_2[PdCl_4]$ ,  $(R'NH_3)_2[PdCl_4]$ ,  $(RNH_2GuanH)_2[PdCl_4]$  с протонированными аминоксольными ( $R_2NH_2^+$ ,  $R'NH_3^+$ ) и аминогуанидиновыми ( $NH_2-NH-C(=NH)-NH-$ ) группами ( $RNH_2GuanH^+$ ) волокон [26, 27]. Эффективность сорбента, модифицированного гуанидином (ГЛИПАН-3) ниже, чем сорбентов, содержащих вторичные и третичные амины [26, 27]. Вероятно, кратные связи в гуанидине приводят к уменьшению донорных свойств атомов азота.

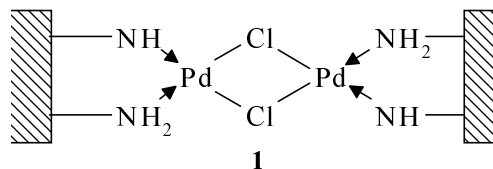
Известно, что в растворах, близких к нейтральным (0,1–0,5 М NaCl), сосуществуют ионы  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Pd(H_2O)Cl_3]^-$  и возможно  $[Pd(H_2O)_2Cl_2]^0$  [29]. Образование последних способствует протонированию аминоксольных групп волокна [3, 7] и образованию ониевых комплексов в фазе ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-2 на первой стадии сорбции (3) даже из растворов NaCl.



Далее с высокой скоростью происходит превращение типа Андерсона (4) и реакция нейтрализации [26, 27].



При высоких концентрациях Pd(II) (15–20 ммоль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в фазе волокна ГЛИПАН-2 возможно образование, наряду с *цис*-диаминодихлорокомплексами Pd(II), димерных комплексов 1 с ковалентными мостиками —Pd—Cl—Pd— с характерным поглощением в области  $\nu_{Pd-Cl}$  260–220  $cm^{-1}$  [26].



ИК спектры волокна ГЛИПАН-2 после сорбции сульфата палладия(II) ( $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ ) свидетельствуют о бидентатной координации сульфат-иона с Pd(II). По данным РФЭС в фазе сорбента образуются комплексы  $[RNH_2]_2PdSO_4$ , которые со временем подвергаются гидролитическим и окислительно-восстановительным превращениям с образованием PdO и металлического палладия, удерживаемого в фазе волокна [28].

Возможно, извлечение Pd(II) и других ПМ из кислых растворов (pH = 3) полиаминоэтилакриламидным волокном связано с образованием комплексов с атомами азота волокна [30].

## Сорбенты с гетероциклическими аминами

При переходе от алифатических аминов к анилинам и гетероароматическим аминам уменьшается электроотрицательность атома азота. В этом же направлении уменьшается «жесткость» азота. Введение алкильных заместителей, их размер и расположение по отношению к азоту пиридинового ядра обуславливает изменение электронной плотности у атома азота с одной стороны и возникновение стерических препятствий с другой [3, 7]. Суммарное действие этих факторов может приводить к различным комплексообразующим свойствам анионитов. Квантово-химические расчеты показывают, что более важным для предсказания донорно-акцепторного взаимодействия оказывается не заряд на атоме азота, а рассчитанные значения сродства к протону [31]. Исходя из этих данных можно ожидать, что метилпиридиновые и пиразольные группы могут быть хорошими донорами для акцепторов электронов — ионов платиновых металлов.

Хлорокомплексы Pd(II), Pt(IV), Au(III) сорбируются из растворов HCl на полианилине [32]. Ранние работы по сорбции хлорокомплексов Pd(II) и других ПМ сорбентами с гетероциклическими атомами азота обсуждены в работах [1—3]. Сорбцию хлоридных комплексов палладия и других ПМ из солянокислых растворов изучали на анионитах и амфолитах, являющихся сополимерами дивинилбензола с производными алкилвинилпиридинов гелевой и макропористой структуры [33]. Для концентрирования Pd(II) из солянокислых растворов предложены гранулированные сорбенты с  $\alpha$ -аминопиридином [34] и иониты винилпиридинового ряда [35]. Механизм взаимодействия палладия(II) с функциональными группами сорбентов в этих работах не обсуждался. Волокно ВИОН АН-1, содержащее 2-метил-5-винилпиридин, с высокой скоростью извлекает хлорокомплексы Pd(II) из солянокислых сред по ионообменному механизму [36, 37]. Сорбционная емкость (СЕ) по Pd(II) составляет  $1,33 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Систематические исследования по сорбционному извлечению хлорокомплексов ПМ волокнистым сорбентом — сополимером ПАН-волокна с поли-2-метил-5-винилпиридином (ПАН-МВП) проведены авторами работ [38—41]. Волокно содержит 45—50% поли-МВП, устойчиво в кислых и щелочных средах, отличается хорошими кинетическими характеристиками. Сорбционные свойства ПАН-МВП-волокна исследовали по отношению к хлоро- и сульфатоккомплексам Pd(II) в различных средах [42]. Сорбционное равновесие в 1 М HCl и 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> устанавливается за 10—15 мин, и за 60—80 мин в 1 М NaCl. СЕ по Pd в кислых хлоридных растворах достигает 1,0, в 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> —  $2,9 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Сорбция хлорокомплексов Pd(II) из кислых сред происходит по ионообменному механизму с образованием в фазе сорбента ониевых хлорокомплексов  $(\text{RPyH})_2[\text{PdCl}_4]$ , где в качестве катиона  $(\text{RPyH}^+)$  выступают протонированные пиридиновые группы, привитые к матрице ПАН-волокна. После сорбции из растворов 1 М NaCl в фазе волокна обнаружены аминохлорокомплексы *цис*- $[(\text{RPy})_2\text{PdCl}_2]$ , в которых полимерными лигандами являются пиридиновые группы, связанные с ПАН-волокном (RPy). *цис*-Диаминат палладия в фазе волокна устойчив к нагреванию и, в

отличие от комплексов  $\text{Py}_2\text{PdCl}_2$ , не подвергается *цис-транс*-изомеризации [42].

При сорбции сульфата Pd(II) волокном ПАН-МВП из кислых сульфатных растворов образуются устойчивые аминосульфатные комплексы  $[(\text{RPy})_2\text{PdSO}_4]$ , прочно удерживающиеся на волокне [43]. С использованием ПАН-МВП разработана методика сорбционного концентрирования микроколичеств платиновых металлов и золота из разбавленных растворов [44].

Смоли на основе полистирола с дивинилбензолом, содержащие группы амида хинальдиновой кислоты, использовали для разделения микроколичеств Pd(II) и Pt(II) [45]. Механизм взаимодействия с функциональными группами авторами не исследован [45].

Для концентрирования микрограммовых количеств хлорокомплексов ПМ и отделения от цветных металлов широкое распространение получили гранулированные сорбенты типа ПОЛИОРГС [1]. На основе сополимеров стирола и дивинилбензола синтезированы сорбенты, модифицированные 3(5)-метилпиразолом (ПОЛИОРГС-IV, ПОЛИОРГС-XXVI), бензимидазолом (ПОЛИОРГС-XXVII), имидазолом (ПОЛИОРГС XXVIII) и др. [46—48]. Волокнистые сорбенты ПОЛИОРГС-VI получены сополимеризацией поливинилового карбоцепного волокна с 3(5)-метилпиразолом [1, 49]. По скорости достижения равновесия в сорбционных процессах платиновые металлы, независимо от типа сорбента, располагаются в ряд: Pd(II) > Pt(IV) > Ir(IV) > Rh(III) > Ru(IV) > Ru(III) [47]. Реакции комплексообразования в фазе сорбента в зависимости от строения и свойств исходных комплексов металлов рассмотрены для рутения и иридия [6, 47, 50].

Сорбционные и комплексообразующие свойства гранулированного сорбента с группами 3(5)-метилпиразола, полученного путем его поликонденсации с формальдегидом и резорцином (ПОЛИОРГС-XXX) изучены в работе [50]. Показано, что максимальное значение СЕ по Pd —  $2,34 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  (1 М HCl). Для изучения механизма взаимодействия ПМ с сорбентом использовали метод ЭПР.

Сорбцию хлорокомплексов Pd(II), Pt(II), Ir(IV) изучали в статических условиях из растворов 0,1—6,0 М HCl, 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0,1 М NaCl высоконабухающими гранулированными сорбентами с разрыхленными структурами — сополимерами стирола с *n*-диэтилбензолом (*n*-ДЭБ), содержащими метилпиразольные (А-I, А-IV) и пиридиновые группы (А-I, А-II) [51, 52].

Сорбент А-I одновременно содержит метилпиразольные (RPz) и четвертичные пиридиновые (RPyH) функциональные группы, сорбент А-II — только четвертичные пиридиновые (R<sub>4</sub>Py<sup>+</sup>), А-IV — только метилпиразольные группы (RPz).

Пиразолсодержащие сорбенты А-I, А-IV отличаются более высокой скоростью сорбции по сравнению с сорбентом ПОЛИОРГС-IV — сополимером стирола с ДЭБ, также содержащим метилпиразольные группы [46]. При сорбции из растворов HCl в фазе сорбентов обнаружены комплексы  $[(\text{R}_4\text{Py})_2[\text{PdCl}_4]$  и  $(\text{RPzH})_2[\text{PdCl}_4]$ , с четвертичными пиридиновыми и протонированными метилпиразольными группами, соответственно, связанными с матрицей — сополимером стирола и диэтилбензола. По своему ослабляющему воздействию на связи Pd—Cl в анионе  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  полимерные ониевые

катионы образуют ряд:  $R_4Py^+(A-II, \nu_{Pd-Cl} 320 \text{ см}^{-1}) > RPzH^+/Py^+(A-I 330 \text{ см}^{-1}) > RPzH^+(A-IV 337 \text{ см}^{-1})$ , где  $RPzH^+/Py^+$  определяет состояние функциональных групп сорбента А-I в кислой среде. [51]. Для сорбентов А-I и А-IV характер ДИК-спектров и положение полос колебаний  $\nu_{Pd-Cl}$  после сорбции из нейтральных растворов свидетельствуют о том, что в фазе сорбентов в этих случаях образуются диаминодихлорокомплексы Pd(II)  $[(RPz)_2PdCl_2]$  преимущественно *транс*-строения с координацией палладия по N(2) атому азота пиразольного кольца [51].

Для выделения хлорокомплексов ПМ использованы водорастворимые полиэлектролиты (ВПЭ) — линейные аналоги ионообменных смол — сополимеры диметиламиноэтиловых эфиров ДМАЭМ метакриловой кислоты с N-винил-3(5)-метилпиразолом (N-МВП), алкилированные иодистым метилом и хлористым бензилом [53]. ВПЭ с большой скоростью образуют малорастворимые соединения с хлорокомплексами Pd(II) в солянокислых растворах при массовом соотношения ВПЭ: Pd(II) = 5 : 1 (степень извлечения 99,9%). По данным ИК спектроскопии с пиразолсодержащим ВПЭ образуются соединения  $(R_4N)_2[PdCl_4]$  и  $(RPzH)_2[PdCl_4]$ . С полиэлектролитом, содержащим четвертичные аммониевые группы и третичный азот, выделены два типа координационных соединений  $(R_4N)_2[PdCl_4]$  и  $[(R_3N)_2PdCl_2]$  [53].

В последние десятилетия, благодаря работам Г.В. Мясоедовой с сотр., все более широкое распространение получили «наполненные» сорбенты, представляющие собой композиции из двух полимеров, ПАН волокна и «наполнителей» — мелкодисперсных комплексообразующих сорбентов, прочно удерживаемых в матрице волокна [54]. Для сорбционного извлечения Pd(II) из солянокислых растворов в качестве «наполнителя» наиболее перспективны ПОЛИОРГС-XV, сополимер ГМА и этилендиметакрилата, модифицированный 3(5)-метилпиразолом, и ПОЛИОРГС-XXXIII, сополимер акрилонитрилметакрилата, модифицированный амидоксимными и гидразиновыми группами [55–57]. Эти сорбенты пригодны для концентрирования Pd(II) из солянокислых растворов в статических и особенно в динамических условиях. Авторы предполагают, что сорбционные свойства и механизм сорбции определяется исключительно свойствами «наполнителя» и его функциональными группами [50, 55–57].

Сополимеры на основе 1-винилимидазола и 1-винилбензимидазола с акриловой кислотой, шитых ДВБ [58], сорбируют ПМ с высокой скоростью и могут быть использованы для группового извлечения Pd, Pt, Ag из солянокислых растворов, предположительно по ионообменному механизму.

#### Азотсеросодержащие сорбенты

При разделении, концентрировании и определении платиновых металлов широкое применение находят гранулированные и волокнистые комплексообразующие сорбенты с различными тиоамидными группами [2, 3, 6, 59].

Ранние работы, как правило, не содержат информации о характере реакций комплексообразования с функциональными группами сорбентов и представлены в обзорах [2, 3, 5, 6].

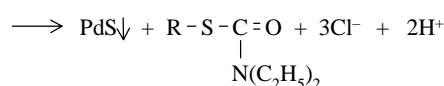
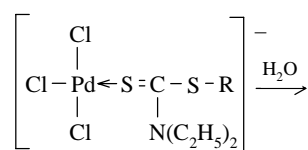
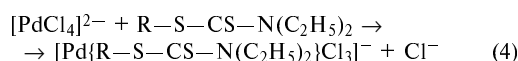
Волокнистый сорбент Мтилон-Т, тиоамидированный сополимер целлюлозы с ПАН, применяется для концен-

трирования ПМ из кислых растворов при их определении в различных промышленных продуктах [60]. Характер взаимодействия ПМ с сорбентом не рассматривали.

Химически более устойчивым является волокнистый сорбент МСПВС — тиоамидированный сополимер поливинилового спирта (ПВС) с ПАН-волокном, содержащий тионную или сульфгидрильную серу, которые находятся в таутомерном равновесии [3]. Емкостные и кинетические характеристики МСПВС волокна исследованы в солянокислых, сульфатно-хлоридных и сернокислых растворах по отношению к хлоридным и сульфатным комплексам всех шести ПМ при 20 и 98 °С ( $C_M = 10^{-3}–10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>) [61, 62]. Для сульфатных комплексов скорость сорбции выше, чем для хлоридных. При 20 °С СОЕ волокна в солянокислых и сульфатно-хлоридных средах максимальна для Pd(II) и уменьшается в ряду хлорокомплексов: Pd(II) > Pt(II) > Ru(IV) > Ir(IV) > Rh(III). Сорбция Pd(II) и других ПМ МСПВС волокном имеет необратимый характер [3].

Химическими методами, масс-спектрометрией, термогравиметрией, ИК, ядерной гамма-резонансной спектроскопией (ЯГР) показано [7, 62], что сорбционное выделение ПМ связано с образованием в фазе сорбента сульфидов типа PdS, PtS, Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, прочно удерживаемых в матрице сорбента. Образованию сульфидов предшествует реакция комплексообразования ПМ с тиоамидной группой полимерного лиганда [62, 63]. В слабокислых и нейтральных растворах реакция может протекать через стадию гидратации и образования комплекса  $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{2-n}$ , ( $n < 2$ ), с последующим замещением воды на полимерный тиоамидный лиганд  $[Pd\{R-C(NH_2)S\}H_2OCl_2]$ . В сильно кислых растворах происходит замещение ацидолигандов на тиоамидную группу и образование  $[Pd\{R-C(NH_2)S\}Cl_3]^-$ . В отличие от комплексов с мономерным тиоамидным лигандом, гидролитический разрыв связи углерод—сера в комплексах ПМ в фазе волокна и образование сульфидов происходит с высокой скоростью [62, 63].

Волокнистые сорбенты на основе сополимеров ПАН с полиглицидилметакрилатом (ПГМА), модифицированные тиосемикарбазидом (Тиопан-1), диэтилдитиокарбаматом (Тиопан-2), тиоцианатом аммония (Тиопан-5) и 8-меркаптохинолином натрия (Тиопан-6) способны количественно извлекать хлорокомплексы Pd(II) из кислой и нейтральной сред [64]. Значение СЕ по Pd(II) уменьшается в ряду: Тиопан-2 > Тиопан-5 > Тиопан-6. Сорбционный процесс извлечения Pd(II) волокном Тиопан-2, так же как и в случае МСПВС волокна, протекает по схеме (4) с разрушением комплексов и образованием PdS.



В фазе волокна Тиопан-5 происходит образование комплекса состава  $[Pd(SHR)_2Cl_2]$ , а Тиопана-6 — комплекса *cis*- $[(R(QuinS)_2PdCl_2)]$  с монодентатной координацией полимерного лиганда к Pd(II) через атом азота [64].

Волокно ГЛИПАН-1 — сополимер ПАН волокна, модифицированного тиосемикарбазидом (Thsc), исследован по отношению к хлоро- и сульфатокомплексам Pd(II) [65]. Высокие скорости извлечения хлорокомплексов Pd(II) волокном ГЛИПАН-1 из 1 М HCl ( $CE = 0,7 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) позволяют предположить на первой стадии протонирование гидразинового азота и образование ониевого соединения  $(RThscH_2)_2[PdCl_4]$ , где в качестве катиона выступает полимерный лиганд  $(RThscH_2^+)$  — протонированный тиосемикарбазид, привитый к ПАН-волокну. Однако характер ИК спектров сорбента ( $\nu_{Pd-Cl}$ ) и данные РФЭС свидетельствуют о том, что в фазе волокна происходят превращения, приводящие к образованию хелатных комплексов  $[Pd(RThscH)_2]Cl_2$  [64, 65], устойчивых к гидролитическим процессам, в которых депротонированная форма полимерного лиганда, содержащего тиосемикарбазидные группы  $(RThscH)$ , выступает в роли бидентатного лиганда. Аналогичные соединения состава  $[Pd(RThscH)_2]SO_4$  обнаружены после сорбции сульфата Pd(II) из 1 М  $H_2SO_4$  волокном ГЛИПАН-1 ( $CE = 0,2 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ) [65].

Серосодержащие ВПЭ на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты ДМАЭМ-ЭТЭМ, ДМАЭМ-ЭТЭМ- $C_6H_5CH_2Cl$  (молярное соотношение N : S = 1 : 1) при соотношении ВПЭ : Pd(II) = 5 : 1 с высокой скоростью извлекают хлорокомплексы Pd(II) из кислых (до 6 М HCl) и нейтральных растворов в виде малорастворимых соединений типа *cis*- $[(R_2S)_2PdCl_2]$  [66]. Дополнительным аргументом в пользу образования такого соединения является характер спектра бромидного аналога, в котором проявляется полоса, отвечающая  $\nu_{Pd-S}$  ( $320 \text{ см}^{-1}$ ). При отсутствии серы в составе ВПЭ образуется только соединение  $[R_4N^+]_2[PdCl_4]$  ( $\nu_{Pd-Cl} = 317 \text{ см}^{-1}$ ) [66].

Сорбцию Pd(II) макропористыми гидрофильными гликольметакрилатными гелями с привитыми группами 8-гидроксихинолина, тиола и салициловой кислоты изучали в статических условиях из солянокислых растворов в зависимости от pH и ионной силы раствора. CE по Pd(II) не превышает  $0,95 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  [67].

Оптимальные условия для сорбционного концентрирования Pd(II) и Pt(IV) смолой на основе поли(винилпиридина) с привитым дитиозоном, приведены в работе [68]. CE сорбента по отношению к ионам Pd(II) и Pt(IV) составляет 100 и  $250 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно.

Установлено, что по отношению к Pd(II), Pt(IV), Au(III) сорбционная способность полимеров, содержащих тиоэфиры, выше, чем у полимеров, содержащих только азот [69].

Для концентрирования Pd(II) и других благородных металлов предложены сорбенты, содержащие диэтиламинометилтиран или диэтиламинометилоксиран [70] и серосодержащие комплекситы с аминоктиленпиперазиновыми группами [71]. Отмечается образование в слабых кислых средах аминсульфидных комплексов Pd(II), в сильноокислых — *транс*-дихлородисульфидных комплексов. Авторы предполагают, что дальнейшее замещение ионов хлора на сульфидную серу приводит к деструкции сорбента [71].

По мнению авторов [72] сорбционное извлечение Pd(II) из кислых растворов сополимером малеинового ангидрида с N,N-бис(винилоксиэтил)дитиокарбаматом калия связано с донорно-акцепторным взаимодействием Pd(II) с дитиокарбаматными группами сорбента. Особенности сорбционного концентрирования ПМ новым азотсеросодержащим сорбентом поликонденсационного типа рассмотрены в работе [73].

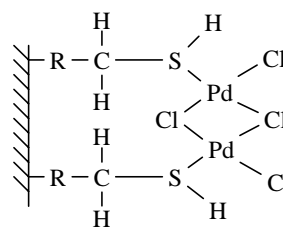
### Серосодержащие сорбенты

Работ по применению для извлечения ПМ серосодержащих сорбентов значительно меньше. Серосодержащие сорбенты, как правило, отличаются медленной кинетикой сорбции. Так, сорбционное равновесие при извлечении Pd(II) из азотнокислых растворов полиметилмоносульфидом устанавливается при 20 °C в течение 20—25 суток [74]. Авторы предполагают образование в фазе сорбента гидратированных форм нитратосульфидных комплексов [74].

Сетчатый полиоргсульфид — сополимер дивинилсульфида с малеиновым ангидридом избирательно извлекает Pd(II) и Au(III) из соляно- и серноокислых растворов, содержащих другие платиновые и цветные металлы [75]. CE по Pd(II) в 3 н.  $H_2SO_4$  составляет  $100 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ . По мнению авторов, процесс сорбции обусловлен донорно-акцепторным взаимодействием анионных комплексов Pd(II) с атомами серы сорбента, однако состав образующихся комплексов не установлен.

Полимерный тиоэфир предложен для извлечения микроколичеств хлорокомплексов Pd(II) и других ПМ из солянокислых растворов, содержащих цветные металлы и железо [76]. Механизм сорбции платиновых металлов тиоэфиром изучали в работах [77, 78] на примере сорбции хлорокомплексов Pd(II) из солянокислых растворов. На поверхности сорбента установлено образование комплекса палладия(II), во внутренней сфере которого находятся атомы хлора и серы [77, 78]. Показано, что при нагревании происходит разрыв связи S—C и образование полимерного меркаптида. Методами ИК спектроскопии и РФЭС установлено образование аналогичных полимерных меркаптидов при сорбции политиоэфиром хлорокомплексов Pt(II) и Ir(IV) [79].

Сорбцию хлорокомплексов Pd(II) и других ПМ из солянокислых растворов изучали на сополимере стирола с дивинилбензолом, содержащем меркаптогруппы (S ~ 10,3%) [80]. Сорбент отличается медленной кинетикой сорбции. Равновесие в распределении Pd(II) между раствором и сорбентом устанавливается за 6—10 ч. Это свидетельствует о том, что извлечение связано с процессом комплексообразования. По данным ИК спектроскопии в случае сорбции хлорокомплексов Pd(II) из 1 М HCl и 1 М NaCl в фазе сорбента установлено образование полимерных комплексов **2** с хлоридными мостиками  $[Pd(R-CH_2-SH)Cl_2]_2$  [80].



2

Образование прочных комплексов ПМ с серосодержащими лигандами, как правило, затрудняет их десорбцию.

### Заключение

Сорбционные методы с использованием гранулированных и волокнистых сорбентов в последние десятилетия стали широко применяться для выделения и концентрирования палладия и других платиновых металлов. При этом накопленные к настоящему времени данные позволяют рассматривать процессы сорбции платиновых металлов как реакции комплексообразования, в которых сорбент выступает в роли полимерного лиганда с азот-, азотсеро- и серосодержащими функциональными группами.

Высокая селективность таких сорбентов по отношению к ПМ определяется их большей склонностью к комплексообразованию по сравнению с неблагородными металлами, особенно в кислых средах. В то же время кинетические характеристики сорбентов определяются природой полимерных матриц. Углубление наших представлений о составе и строении комплексов палладия(II) с подобными лигандами открывает возможности для выбора и оптимизации условий его выделения.

Работа выполнена при поддержке ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (РНП. 2.1.1.1277).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, 173 с.
2. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1985, т. 28, с. 3—15.
3. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Там же, 1986, т. 29, с. 3—14.
4. Малофеева Г.И., Петрухин О.М. Ж. аналит. химии, 1992, т. 47, вып. 3, с. 456—465.
5. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Колобов С.С., Дружинина Т.В. Там же, 1995, т. 50, вып. 7, с. 795—798.
6. Мясоедова Г.В., Колосин П.Н. Ж. неорганической химии, 1994, т. 39, № 2, с. 280—288.
7. Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. Проблемы совр. химии и химии коорд. соедин. СПб: Изд-во СПбГУ, 1992, вып. 10, с. 41—61.
8. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. Пер. с англ. М.: Мир, 1989, 360 с.
9. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991, 448 с.
10. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003, 592 с.
11. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Калалова Л.В., Радов З. и др. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, вып. 10, с. 2207—2212.
12. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Калалова Л.В., Мельгунова Л.Г. и др. Там же, 1979, т. 52, вып. 7, с. 1488—1493.
13. Kalalova E., Telgarecova M., Simanova S. Sbornic VSCHT, Anorg. Chem. and technolog. Praha, 1984, v. 29, p. 213—227.
14. Симанова С.А., Калалова Э., Кукушкин Ю.Н., Калал Я. Sbornic VSCHT. Praha, 1990, т. 3, с. 15—29.
15. Копылова В.Д., Погодина Т.Б., Клюев Н.В. Ж. физ. химии, 1990, т. 64, № 3, с. 724—728.
16. Ковалев И.А., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. Ж. неорганической химии, 1995, т. 40, № 5, с. 828—833.
17. Kovalev I.A., Tsisin G.I., Zolotov Y.V. Mendeleev Commun., 1995, № 3, p. 111—112.
18. Kovalev I.A., Tsisin G.I., Zolotov Y.A., Kubracova I.V. Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15—21, 1997. Abstr. V. 1. Moscow, 1997, p. 29.
19. Половинкина Г.М., Салакин С.Н., Малофеева Г.И., Муринов Ю.И. Ж. прикл. химии, 1989, т. 62, вып. 2, с. 337—341.
20. Антилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И. Там же, 1998, т. 71, вып. 8, с. 1286—1291.
21. Антилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И. Там же, 1998, т. 71, вып. 11, с. 1791—1797.
22. Akita Shigedo, Hirano Kaji, Ohashi Yoshiaki. Solv. Extr. and Ion Exch., 1993, v. 11, № 5, p. 797—810.
23. Srivastava S., Rao C. Analyst., 1990, v. 115, № 12, p. 1607—1609.
24. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Ахманова М.В., Гембицкий П.А. и др. Ж. аналит. химии, 1992, т. 37, вып. 3, с. 649—656.
25. Антилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А. Тез. докл. XVII Межд. Черн. совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М., 17—19 апреля, 2001. ГЕОХИ РАН, 2001, с. 2.
26. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Казакевич Ю.Е., Коновалов Л.В. Ж. прикл. химии, 1996, т. 69, вып. 5, с. 772—777.
27. Симанова С.А., Кузнецова Т.В., Бурмистрова Н.М. Мат. II Межд. симп. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 25—30 сент., 2005, с. 260—261.
28. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Шукарев А.В., Коновалов Л.В. Ж. прикл. химии, 1998, т. 71, вып. 12, с. 1986—1990.
29. Буслеева Т.М., Симанова С.А. Коорд. химия, 1999, т. 25, № 3, с. 165—176.
30. Chahg X., Li J., Zhan G. e. a. Talanta, 1996, v. 43, № 4, p. 407—413.
31. Панина Н.С. Тез. докл. 9 конф. по квантовой и компьютерной химии. 10—14 мая 2005, Великий Новгород, изд-во Новгородского ун-та, 2005, с. 53.
32. Kumar S., Vernia R., Venkafaramani B., Rajuv. S. Solv. Extr. and Exch., 1995, v. 13, № 6, p. 1097—1121.
33. Кукушкин Ю.Н., Парамонова В.И., Симанова С.А., Копалкин Ю.А. и др. Ж. прикл. химии, 1974, т. 47, вып. 3, с. 554—559.
34. Di P., Davey D. Talanta, 1995, v. 42, № 5, p. 685—692.
35. Холмогоров А.Г., Кухаренко Е.В., Кононова О.Н., Сафина Р.Г. Теор. и практ. сорбц. процессов, 1991, № 21, с. 68—73.
36. Подпрудников Е.В., Хорошевский Ю.М., Зареченский В.М., Зверев М.П. Ж. физ. химии, 2000, т. 74, № 8, с. 1526.
37. Лосев В.И., Бараш А.М., Волкова Г.И., Бахвалова И.П., Жарова Л.А. Изв. Вузов. Химия и хим. технол., 1999, т. 42, № 2, с. 41—44.
38. Симанова С.А., Амантова И.А., Лысенко А.А., Коновалов Л.В. Ж. прикл. химии, 1984, т. 57, вып. 11, с. 2464—2467.
39. Симанова С.А., Колмакова А.И., Коновалов Л.В., Кукушкин Ю.Н. Там же, 1984, т. 57, вып. 12, с. 2665—2669.
40. Симанова С.А., Портнов Г.Н., Коновалов Л.В., Молодкина Г.Н. Там же, 1991, т. 64, вып. 11, с. 2358—2364.
41. Венедиктов А.В., Култышев Р.Г., Корнев С.В., Корда Т.М. Там же, 1994, т. 67, вып. 4, с. 673—675.
42. Симанова С.А., Молодкина Г.Н., Коновалов Л.В., Бурмистрова Н.М. Там же, 1990, т. 63, вып. 7, с. 1464—1470.
43. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Коновалов Л.В., Шукарев А.В., Портнов Г.Н. Там же, 2000, т. 73, вып. 8, с. 1276—1280.
44. Khmelev S.S., Mushtakova S.P., Simanova S.A. Int. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15—21, 1997: Abstr. V. 1. Moscow, 1997, p. 27.

45. *Konar V., Basu S.* Indian J. Chem. A, 1992, v. 31, № 9, p. 734—736.
46. *Мясоедова Г.В., Большакова Л.И., Швоева О.П., Саввин С.Б.* Ж. аналит. химии, 1975, т. 31, вып. 8, с. 1550—1552.
47. *Мясоедова Г.Н., Щербинина Н.И., Комозин П.И., Лилеева Л.В. и др.* Там же, 1995, т. 50, вып. 6, с. 610—613.
48. *Ставниченко Е.Б., Кубракова И.В., Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В.* Там же, 1995, т. 50, вып. 12, с. 1243—1246.
49. *Мясоедова Г.В., Антокольская И.И., Емец Л.В., Данилова Е.Я. и др.* Там же, 1982, т. 37, вып. 9, с. 1574—1577.
50. *Мясоедова Г.Н., Щербинина Н.И., Комозин П.И., и др.* Ж. неорганической химии, 1997, т. 42, № 12, с. 2009—2013.
51. *Симанова С.А., Тевлина А.С., Бажанова И.С., Бурмистрова Н.М.* Там же, 1994, т. 39, № 1, с. 121—126.
52. *Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Бажанова И.С., Тевлина А.С.* Ж. прикладной химии, 1998, т. 71, вып. 4, с. 573—579.
53. *Симанова С.А., Тевлина А.С., Шогенова А.А., Бурмистрова Н.М.* Тез. докл. XVII Всес. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Минск, 1990, ч I, с. 164.
54. *Myasoeдова G.V., Antokolskaya I.I., Savvin S.V.* Talanta, 1985, v. 32, p. 1105—1112.
55. *Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б.* Сорбционные и хроматографические процессы, 2005, т. 5, вып. 5, с. 679—689.
56. *Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А., Моходоева О.Б. и др.* Ж. аналит. химии, 2004, т. 59, вып. 6, с. 604—608.
57. *Захарченко Е.А., Мясоедова Г.В., Никашина В.А.* Сорбционные и хроматографические процессы, 2001, т. 1, вып. 3, с. 448—456.
58. *Шаулина Л.П., Скушников А.И., Домнина Е.С., Павлова А.Л.* Ж. прикладной химии, 1991, т. 64, вып. 1, с. 194—196.
59. *Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Саввин С.Б.* Ж. аналит. химии, 1988, т. 43, вып. 12, с. 2117—2131.
60. *Оробинская, В.А., Чулкова Н.Е., Назаренко Г.Н. и др.* Определение микрограммовых количеств платиновых металлов в растворах. В кн.: Анализ и технология благородных металлов. М.: Металлургия, 1971, с. 91—95.
61. *Симанова С.А., Калонтаров И.Я., Бобрицкая Л.С., Мельгунова Л.Г.* Ж. прикладной химии, 1978, т. 51, вып. 8, с. 1871—1874.
62. *Симанова С.А., Бобрицкая Л.С., Калямин А.В., Кукушкин Ю.Н.* Там же, 1984, т. 57, вып. 11, с. 2470—2474.
63. *Симанова С.А., Бобрицкая Л.С., Кукушкин Ю.Н., Калонтаров И.Я. и др.* Там же, 1981, т. 54, вып. 4, с. 764—771.
64. *Симанова С.А., Заморова И.Н., Казакевич Ю.Е., Коновалов Л.В.* Там же, 1992, т. 65, вып. 7, с. 1619.
65. *Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Панина Н.С., Шукарев А.В.* Там же, 2000, т. 73, вып. 11, с. 1813—1818.
66. *Симанова С.А., Тевлина А.С., Ан И.В., Бурмистрова Н.М.* Там же, 1992, т. 65, вып. 2, с. 298—305.
67. *Anfco E., Masana A., Salvado V., Hidalgo M.* Anal. Chim. Acta, 1994, v. 296, № 3, p. 325—332.
68. *Shah R., Devi S.* Ibid., 1997, v. 341, № 2—3, p. 217—224.
69. *Xu Yu Wu, Gao Feng, Dong Shihua* Gaofenzi Xuebao Acta polim. sin., 1996, № 1, p. 28—34.
70. *N Cai-Hua, Xu Yu-Wu.* Chem. J. Chin. Univ., 1995, v. 16, № 4, p. 657—659.
71. *Антилопова Т.Г., Алеев Р.С., Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинова Р.А. и др.* Ж. неорганической химии, 1995, т. 40, № 3, с. 466—471.
72. *Голентовская И.П., Манцивода Г.Д., Иванова Н.И., Альперт М.Л. и др.* Ж. прикладной химии, 1997, т. 70, вып. 7, с. 1217—1219.
73. *Симанова С.А., Афонин М.В., Демидов В.Н. и др.* Мат. II Межд. симп. «Разделение и концентрирование в аналит. химии и радиохимии». Краснодар, 25—30 сент., 2005, с. 262—263.
74. *Антилопова Г.Р., Кондратьева Е.В., Афзалетдинова И.Г., Хисамутдинов Р.А.* Ж. неорганической химии, 1996, т. 41, № 3, с. 447—452.
75. *Голентовская И.П., Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н., Манцивода Г.П.* Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1982, т. 25, вып. 10, с. 1217—1220.
76. *Ширяева О.А., Колошина Л.Н., Владимирская И.Н., Шестаков В.Н. и др.* Ж. аналит. химии, 1982, т. 37, вып. 2, с. 3281—3284.
77. *Казанова И.И., Петрухин О.М., Антипова-Каратаева И.И., Малофеева Г.И.* Коорд. химия, 1982, т. 8, № 11, с. 1510—1516.
78. *Петрухин О.М., Малофеева Г.И., Нефедов В.И., Салынь Я.В. и др.* Ж. аналит. химии, 1983, т. 38, вып. 2, с. 250—255.
79. *Симанова С.А., Афонин М.В., Кузнецова Т.В. и др.* Мат. II Межд. симп. «Разделение и концентрирование в аналит. химии и радиохимии». Краснодар, 25—30 сент., 2005, с. 261—262.
80. *Симанова С.А., Федотова Г.П., Коновалов Л.В., Мельгунова Л.Г.* Ж. прикладной химии, 1989, т. 62, вып. 12, с. 2692—2696.