

Т.М. Буслаева,
 С.Ф. Белов,
 Н.М. Боднарь,
 Г.Д. Середина,
 Т.И. Аваева,
 Е.В. Волчкова,
 Копылова,
 Н.И. Сидоренко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.9

Кратко рассмотрены результаты выполненных в последние годы работ в области химии и технологии платиновых металлов. Выполнен синтез комплексов палладия(II) с макрогетероциклическими соединениями. Показана возможность применения электрохимического метода для извлечения платиновых металлов из растворов и получения концентратов.

Одним из основных направлений исследований, проводимых в секторе химии и технологии платиновых металлов кафедры ХитРРЭ, созданном в 60-е годы XX века по инициативе члена-корреспондента АН СССР, доктора технических наук, лауреата Государственных премий, профессора К.А.Большакова и много лет руководимом доктором химических наук, лауреатом Государственной премии, профессором Н.М.Синицыным, является создание научных основ высокоэффективных технологических процессов получения платиновых металлов, соединений и материалов. Оно базируется на глубоком знании химии металлов платиновой группы и предполагает, с одной стороны, изучение процессов комплексообразования этих элементов в водных растворах и неводных растворителях, а с другой – синтез и идентификацию координационных соединений, в том числе и таких, которые обладают практически полезными свойствами.

В середине 80-х годов под руководством доктора технических наук, лауреата Премии Совета Министров, профессора С.Ф.Белова начались исследования в области электрохимии

платиновых металлов, направленные на создание научных основ технологии их получения из различных видов вторичного сырья.

Целью настоящей работы является обобщение результатов фундаментальных исследований, полученных в рамках так называемого «платинового» направления за последние 3 – 5 лет и имеющих важное практическое значение.

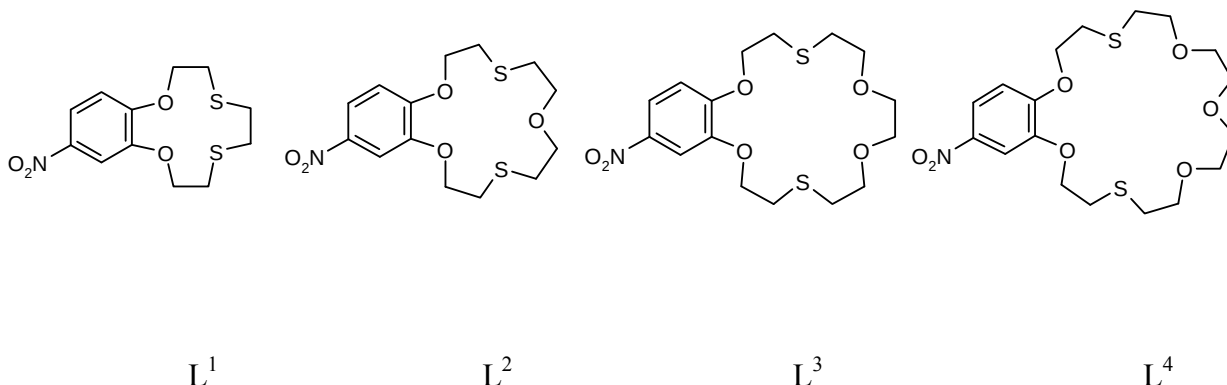
Повышение извлечения платиновых металлов, золота и серебра из первичного и вторичного сырья – это непреходящая задача ученых и технологов, ибо благородные металлы уникальны, и их роль в экономике, науке, технике, оборонной отрасли, медицине трудно переоценить. В последние годы ее решение напрямую зависит от внедрения в производство высокоэффективных процесса – технологии «молекулярного распознавания».

Технология «молекулярного распознавания» использует для селективного извлечения ионов химии «гость – хозяин», основанную на сочетании многочисленных параметров, таких, как размер иона, геометрия лиганда, тип координации лиганда, в противоположность классической химии, учитывающей какой-либо один параметр. Поэтому она позволяет различать извлекаемые ионы металлов даже, если они находятся в растворе на уровне ppm при высоких концентрациях иных форм (от 0.1 до 100 г/л), в том числе, в сильнокислой среде и на фоне различных комплексообразующих реагентов.

Нам представлялось целесообразным использовать для селективного выделения палладия из растворов, содержащих его в

форме тетрахлооропалладат(II) – иона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и отделения палладия от других металлов платиновой группы и сопутствующих цветных и тяжелых

металлов S, O– содержащие макрогетероциклические соединения – нитробенздитиакраун-соединения следующего вида (обозначим их L^1 - L^4):



Синтезированы комплексы палладия с указанными органическими соединениями. Синтез комплексов осуществляли следующим образом: к раствору 0.079 ммоль ацетонитрильного комплекса $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (продажный реактив фирмы «Sigma») в 3 мл ацетонитрила при перемешивании по каплям добавляли раствор 0.079 ммоль исходного нитробенздитиакраун-соединения в 4 мл ацетонитрила [1, 2]. Образующийся тонкодисперсный осадок ярко-желтого цвета отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и высушивали на воздухе до постоянной массы. Результаты элементного химического анализа выделенных соединений и значения их выходов даны в табл. 1.

Факт образования комплексов, в которых нитробенздитиакраун-соединения (L^{1-4}) координируются с палладием(II) как бидентатные лиганды с образованием комплексов с общей формулой PdCl_2L , был подтвержден данными ПМР- и ИК-спектроскопии. На образование комплексов указывает наличие слабо- и сильнополюных

сдвигов сигналов всех протонов в ПМР спектрах макрогетероциклического лиганда по сравнению с ПМР спектрами исходных соединений (табл. 2). В области протонов $-\text{CH}_2-$ групп макрогетероциклов изменение значений химических сдвигов сопровождается изменением мультиплетности и уширением сигналов в спектрах ПМР (табл. 2). Данный факт свидетельствует о значительных изменениях конформаций лигандов в процессе комплексообразования, о координации палладия(II) с гетероатомами макрогетероцикла и, как следствие, значительно усложняет задачу отнесения сигналов к протонам определенных групп ($-\text{CH}_2\text{O}-$ и $-\text{CH}_2\text{S}-$).

Строение комплекса, образованного палладием(II) с нитробенздитиа-18-краун-6-соединением, доказано методом РСА (рис. 1). В данном случае наблюдается значительная неупорядоченность структуры в области нитрогруппы, поэтому точность данной структуры низкая (вероятность 50 %).

Таблица 1. Данные о составе комплексов палладия с нитробенздитиасоединениями.

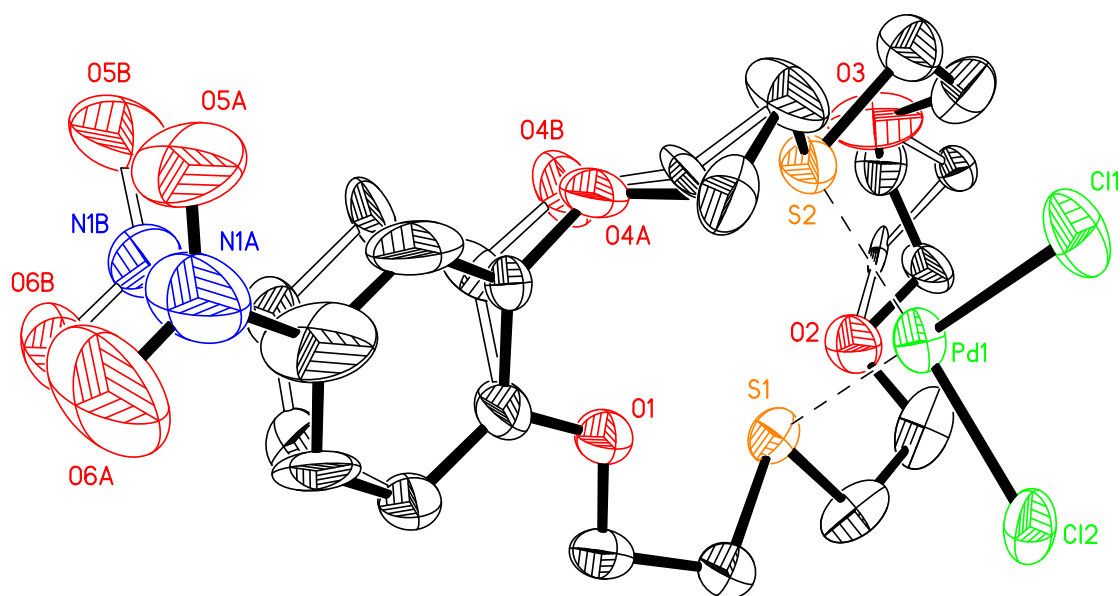
Органический лиганд	Брутто-формула	Выход, %	Результаты химического анализа					
			Вычислено, %			Найдено, %		
			C	H	N	C	H	N
L^1	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}_2\text{PdCl}_2$	51	30.11	3.16	2.96	30.3	3.17	3.04
L^2	$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}_2\text{PdCl}_2$	66	32.17	3.66	2.68	32.2	3.89	2.63
L^3	$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NS}_2\text{O}_6\text{PdCl}_2$	30	33.90	4.09	2.47	33.9	4.44	2.80
L^4	$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_7\text{S}_2\text{PdCl}_2$	24	35.39	4.46	2.29	35.3	4.20	2.15

Таблица 2. Спектральные характеристики комплексов состава PdCl_2L .

Комплекс	Данные ^1H ЯМР-спектроскопии	ν , см^{-1}
PdCl_2L^1	ДМСО, 500Гц: 3.22 (2H, м., CH_2); 3.44 (1H, м., CH_2); 3.61 (2H, м., CH_2); 3.90 (1H, м., CH_2); 4.57 (2H, м., CH_2); 4.88 (2H, м., CH_2); 7.47 (1H, д., 9.08, Ar); 8.06 (1H, д.д., $J_1=9.1$, $J_2=2.7$, Ar); 8.09 (1H, с, Ar)	1520 (NO_2) 460, 293 (Pd-S) 318 (Pd-Cl)
PdCl_2L^2	ДМСО, 500Гц: 3.03 (8H, уш. м., 4 CH_2); 3.71 (4H, уш. м., CH_2); 4.35 (4H, уш.м., 2 CH_2); 7.19 (1H, д., $J=8.6$, Ar), 7.75 (1H, с., Ar); 7.92 (2H, д.д., $J_1=8.6$, $J_2=1.8$, Ar)	1515 (NO_2) 469, 357, 294 (Pd-S)
PdCl_2L^3	CCl_3D , 500Гц: 2.85 (4H, уш. м., 2 CH_2); 3.75 (4H, уш. м., 2 CH_2); 3.82 (4H, уш.м., 2 CH_2); 4.18 (2H, уш. м., CH_2); 4.27 (2H, уш. м., CH_2); 4.37 ((2H, уш. м., CH_2), 4.87 (2H, уш. м., CH_2); 7.07 (1H, д., $J=8.96$, Ar); 7.90 (1H, с., Ar); 8.00 (1H, д.д., $J_1=8.2$, $J_2=1.5$, Ar)	
PdCl_2L^4	CD_3CN , 500Гц: 2.56 (4H, уш.м., 2 CH_2); 2.90 (4H, уш.с., 2 CH_2); 3.52 (4H, уш.м., 2 CH_2); 3.70 (4H, уш.м., 2 CH_2); 3.77 (2H, уш.с., CH_2); 3.88 (2H, уш.с., CH_2); 4.21 (2H, уш.с., CH_2); 4.45 (2H, уш.с., CH_2); 4.65 (2H, уш.с., CH_2); 7.02 (1H, д., $J=8.5$, Ar); 7.72 (1H, с., Ar); 7.92 (1H, д.д., $J_1=9.2$, $J_2=2.44$, Ar)	1521 (NO_2) 467, 359, 293 (Pd-S)

Однозначно установлено, что палладий(II), образуя плоскоквадратный комплекс *цис*-строения, координируясь с атомами серы макрогетероцикла и с атомами хлора, находится вне полости краун-соединения. Данный факт согласуется с литературными сведениями о

структуре комплексов палладия(II) с бидентатными макрогетероциклами [3]. Координация Pd(II) с макрогетероциклами через атомы серы подтверждается наличием полос поглощения в длинноволновых ИК спектрах полученных комплексов (табл. 2).

Рис. 1. Кристаллическая структура комплекса PdL^3Cl_2 .

Полученные данные позволят сделать вывод о механизме экстракции и сорбции Pd(II) из растворов сложного состава высокоселективными макрогетероциклическими соединениями.

Электрохимический метод широко используется для осуществления различных технологических операций в процессах переработки первичного и вторичного сырья, содержащего платиновые металлы. Исследования в области электрохимии платиновых металлов, а также золота и серебра, проводимые в течение ряда лет, были направлены на создание научных основ процессов их выделения из различных видов вторичного сырья, отличающихся по элементному, химическому и фазовому составу. Объектами исследований служили дезактивированные катализаторы, содержащие платину или палладий, а также полиметаллические материалы, в состав которых, наряду с благородными металлами, входят цветные и редкие металлы.

При переработке дезактивированных катализаторов, содержащих платину или палладий, по гидрометаллургической схеме

образуются соляно- или серноокислые растворы с концентрацией Pt (Pd) менее 0.5 г/л. Для выделения платиновых металлов из таких растворов перспективно использовать электрохимический метод с применением электродов с высокоразвитой поверхностью [4, 5]. В настоящей работе в качестве электрода был использован новый волокнистый материал – нетканый иглопробивной углеграфитовый материал – карбонеткалон, который обладает улучшенными электрофизическими свойствами по сравнению с известными аналогичными материалами.

Исследование катодной поляризации при выделении платины и палладия из модельных и технологических растворов позволило определить область потенциалов активного восстановления металла в зависимости от состава раствора. Технологические опыты по определению оптимальных условий выделения металлов проводили в лабораторном электролизере проточного типа с применением в качестве катода двух модификаций карбонеткалона, основные характеристики которых приведены в табл. 3.

Таблица 3. Электрофизические характеристики карбонеткалона.

Марка карбонеткалона	Радиус волокна, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, %	Удельное электросопротивление, Ом·см
21	4.0	0.70	89	0.04
23	3.2	0.84	92	0.04

Изучено влияние потенциала катода и объемной скорости потока раствора на степень извлечения Pt (Pd) и выход по току. На рис. 2, 3 приведены результаты электролиза по извлечению платины из солянокислых растворов. Согласно приведенным результатам, наиболее эффективным материалом является карбонеткалон – 23, использование которого позволяет за одну стадию практически полностью извлекать платину из раствора. Аналогичные результаты были получены для серно-кислых платиносодержащих растворов и растворов, содержащих палладий.

Разработка новых электрохимических технологий комплексной переработки

полиметаллического сырья, содержащего благородные металлы, предполагала создание таких процессов, которые наряду с экологической безопасностью, обеспечивали бы высокую скорость электрохимического процесса и высокую степень разделения компонентов. Такие процессы должны базироваться на использовании более перспективных электролитов, а также на новых приемах осуществления электролиза (потенциостатический электролиз).

Для исследований в качестве электролитов были выбраны растворы, содержащие соединения серы – серноокислые, сульфаматные, тиокарбамидные, тиосульфатные.

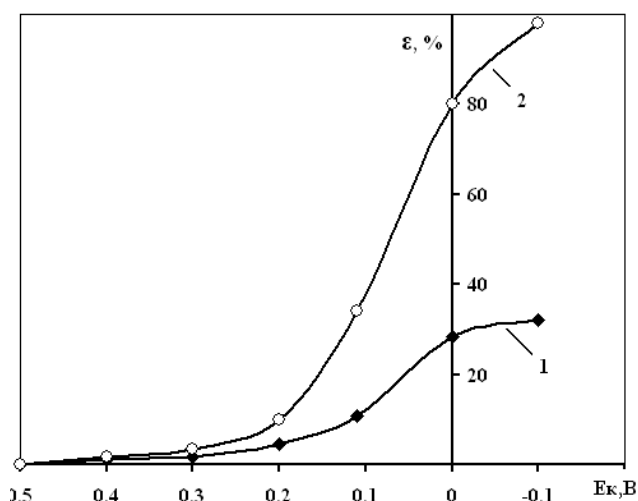


Рис. 2. Зависимость степени извлечения платины (ϵ , %) от потенциала катода. Материал катода: 1 – карбонеткалон-21; 2 – карбонеткалон-23.

В последние годы наблюдается увеличение публикаций по изучению электрохимического поведения благородных металлов, в основном золота и серебра, в тиокарбамидных и тиосульфатных растворах [6, 7]. В указанных электролитах было изучено анодное поведение платины, палладия, родия, иридия, золота, серебра, ряда цветных и редких металлов.

Проведенные исследования позволили определить последовательность растворения металлов в зависимости от потенциала анода, что позволяет прогнозировать их поведение в процессе анодного растворения. Одним из наиболее перспективных электролитов являются растворы на основе сульфаминовой кислоты. В растворе сульфаминовой кислоты (75 г/л) была определена следующая последовательность растворения металлов в зависимости от потенциала анода (относительно нормального водородного электрода):

Потенциал анода более, В	Растворяемые металлы
-0.68	Sn, Zn
-0.43	Cd
-0.24	Pb
+0.25	Cu
+0.68	Ag

В результате проведенных исследований было также установлено, что некоторые металлы (платина, родий,

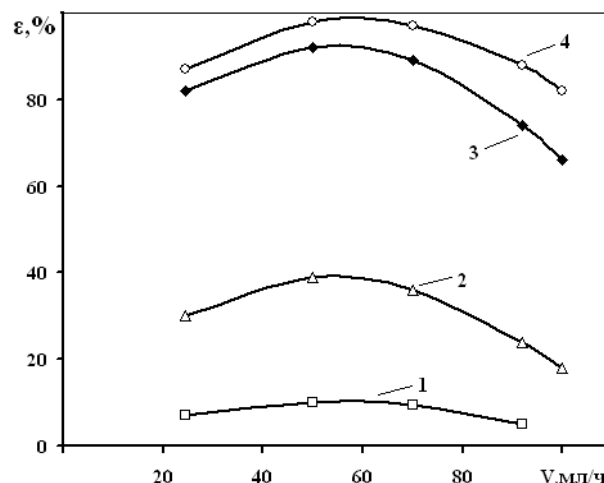


Рис. 3. Зависимость степени извлечения платины от скорости протока раствора (материал катода – карбонеткалон-23). Потенциал катода, В: 1 – 0.2; 2 – 0.1; 3 – 0.0; 4 – (-0.1).

иридий) находятся в пассивном состоянии в широком диапазоне потенциала анода (до 2.5 В). Показано, что палладий и золото переходят в электролит лишь в области высоких значений потенциала анода (более +1.80 В) вследствие образования на их поверхности продуктов, приводящих к пассивации металлов. В случае золота, по нашему мнению, образуется сульфамат золота состава $Au_x(NH_2SO_3)_y \cdot nH_2O$.

Возможность использования сульфаматного электролита для фракционного разделения компонентов полиметаллического сырья в условиях потенциостатического электролиза была оценена на примере серебрясодержащей металлической фракции лома изделий электронной техники состава, % масс.: 1.3 Zn; 3.0 Sn; 4.1 Pb; 0.7 Ag, остальное – Cu. Масса исходного материала составляла 100 г, концентрация сульфаминовой кислоты 75 г/л, время электролиза 2.5 ч, объем электролизера – 500 мл. Результаты электролиза приведены в табл. 4 и 5.

Результаты электролиза, приведенные в табл. 4, иллюстрируют распределение компонентов лома по продуктам электролиза в зависимости от потенциала анода. При потенциале анода +0.10 В (табл. 4) серебро и медь концентрируются в анодном остатке. Приведенные результаты свидетельствуют о перспективности использования сульфаматного электролита для

разделения компонентов полиметаллического сырья по фракциям путем изменения потенциала анода.

Таким образом, электрохимический

метод может быть применен для извлечения благородных металлов из растворов и получения их концентратов при переработке полиметаллических материалов.

Таблица 4. Результаты электролиза.

Потенциал анода, В	Условия электролиза		Убыль массы образца, %	Состав катодного продукта, %					Содержание в электролите, г/л	
	I _{нач.} , А	U, В		Sn	Pb	Cu	Ag	Zn	Ag	Zn
+0.10	1.0	1.1	7.0	69.9	31.1	н.о.*	н.о.	н.о.	н.о.	2.0
+0.42	1.2	1.5	8.5	30.7	49.5	19.8	н.о.	н.о.	н.о.	2.1
+0.62	1.5	1.9	11.0	20.1	48.6	31.0	0.3	н.о.	<10 ⁻⁶	2.1

*н.о. – не обнаружено

Таблица 5. Материальный баланс электролиза на 100 г исходного лома при потенциале анода +0.10 В

Статьи баланса	Pb		Sn		Zn		Ag	
	г	%	Г	%	г	%	г	%
ВВЕДЕНО								
Лом (остальное – Cu)	4.1		3.1		1.3		0.7	
ПОЛУЧЕНО								
Катодный продукт	1.9	46	1.9	61.3	н.о.	-	н.о.	-
Электролит	2.1	51.5	1.1	36.5	1.3	100	н.о.	-
Анодный остаток	н.о.	-	н.о.	-	н.о.	-	0.66	94.3
ВСЕГО	4.0	97.5	3.0	97.8	1.3	100	0.66	94.3
НЕВЯЗКА	0.1	2.5	0.1	2.2	0.0	-	0.04	5.7

ЛИТЕРАТУРА:

1. Абрамов А.А. //Хим. гетероцикл. соединений. – 1997 – № 8 – С. 1125 - 1129.
2. Ещелова О.В. Синтез и свойства производных бензотиа- и бензоазакраун-соединений: дисс. канд. хим. наук. – Москва, 2001. – 133 с.
3. Буслаева Т.М. //Рос. хим. журнал. – 2006 – Т. L, № 4. – С. 26 - 35.
4. Варенцов В.К. //Цветные металлы. – 2004. – № 1. – С. 43 - 46.
5. Варенцов В.К. //Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 17, вып. 6. – С. 106 - 119.
6. Шваб А.Ф. //Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 86 - 89.
7. Бек Р.Ю. //Электрохимия. – 2006. – Т. 42, № 4 – С. 340 - 346.