

Федеральное
агентство по
образованию

**Вестник
МИТХТ**

6/2006

декабрь

Научно-технический
журнал

Издается с февраля 2006 г.
Выходит один раз в два
месяца

Учредитель:
МИТХТ

им. М.В.Ломоносова

Главный редактор:
В.С. Тимофеев

Зам. главного редактора:
А.К. Фролкова
В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Р.Р. Биглов
Д.В. Дробот
В.Ф. Корнюшко
Н.Т. Кузнецов
А.И. Мирошников
Ю.П. Мирошников
А.Н. Озерин
Л.А. Серафимов
С.М. Сухорукова
В.А. Тверской
А.Ю. Цивадзе
В.И. Швец
В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

- Д.В. Дробот, П.А. Щеглов, Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Г.В. Зимица, И.Н. Смирнова, В.В. Фомичев. Новое поколение материалов на основе редких элементов..... 5
- В.И. Букин, А.М. Резник, С.А. Семенов, Е.И. Лысакова, А.Г. Смирнова. Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия..... 16
- Т.М. Буслаева, С.Ф. Белов, Н.М. Боднар, Г.Д. Середина, Т.И. Аваева, Е.В. Волчкова, Е.В. Копылова, Н.И. Сидоренко. Физико-химические основы химии и технологии платиновых металлов и их соединений..... 26
- Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева, А.Д. Шуталев, С.С. Журавлева. Использование гетероциклических производных тиамида для селективного извлечения палладия(II) из солянокислых и азотнокислых растворов..... 32
- О.В. Чернышова, В.И. Чернышов, Д.В. Дробот. Электрохимическое оборудование нового поколения: возможности и перспективы использования..... 38
- Е.В. Волчкова, Т.М. Буслаева. Физико-химические основы экстракционного выделения палладия из солянокислых растворов оксидными и их смесями..... 45
- Е.А. Майничева, О.А. Герасько, В.П. Федин. Полиядерные аквакомплексы галлия (III) и индия (III) – супрамолекулярные аддукты с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом..... 53
- А.М. Петрова, А.Г. Касиков. Экстракционное извлечение рения из модельных и технологических растворов третичными аминами и спиртами различного строения..... 60
- А.Н. Кочетов, Л.Ю. Аликберова, К.А. Шестаков. Комплексные соединения металлов в степени окисления (+2) с 2-ацилпроизводными индандиона-1,3..... 69
- А.А. Малджы, Р.Х. Акчуринов, А.А. Мармалюк. Расчёт устойчивости многослойных квантоворазмерных гетероструктур InGaAs/GaAs к вероятности образования дислокаций несоответствия..... 72
- ### **ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**
- А.В. Баранов, Д.И. Прохоров, Н.П. Боярская, О.В. Есипова, Ю. Г. Кириллова. Синтез нового аналога пептида ProGlyPro.... 77
- А.Х. Шуккур, А.И. Кузнецов. Изучение процесса конденсации пропан-1,3-диамина с формальдегидом..... 81
- А.Х. Шуккур, А.И. Кузнецов. Синтез бензотетраазадаммантанов и их гомологов..... 83
- Abstract..... 86

Review MITHT

6/2006

Редакция:
И.М. Агаянц
Ю.А. Наумова
Л.Г. Семерня

Адрес редакции:
119571, г. Москва,
пр. Вернадского, 86,
к. Л-119
телефон: (495) 936-82-88

Подписано в печать
16.12.2006г. Формат
60x90/8. Бумага писчая.
Гарнитура Times.
Печать ризограф.
Уч. изд. листов 4,4.
Заказ № 511.
Тираж 500 экз.

CONTENTS

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS

- D.V. Drobot, P.A. Shcheglov, E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva, G.V. Zimina, I.N. Smirnova, V.V. Fomichev. New generation of materials based on less-common elements..... 5
- V.I. Bukin, A.M. Reznik, S.A. Semenov, E.I. Lysakova, A.G. Smirnova. Utilization of phenolic oligomeric extractants in gallium and scandium technology..... 16
- T.M. Buslaeva, S.F. Belov, N.M. Bodnar, G.D. Seregina, T.I. Avaeva, E. V. Volchkova, E.V. Kopylova, N.I. Sidorenko. The physico-chemical results of chemistry and technology of platinum metals and their compounds..... 26
- E.V. Volchkova, T.M. Buslaeva, A.D. Shutalev, S.S. Guravleva. Use by heterocycle derivate thioamides for selective extraction of palladium(II) from solutions HCl and HNO₃.... 32
- O.V. Chernyshova, V.I. Chernyshov, D.V. Drobot. The electrochemical equipment of new generation: opportunities and prospects of use..... 38
- E.V. Volchkova, T.M. Buslaeva. Physico-chemical basic extraction of palladium from solutions HCl by hydroxyoxime and mixture of hydroxyoximes..... 45
- E.A. Mainicheva, O.A. Gerasko, V.P. Fedin. Polynuclear gallium and indium aquacomplexes – supramolecular compounds with organic macrocyclic cavitand cucurbit[6]uril.... 53
- A.M. Petrova, A.G. Kasikov. Solvent extraction of rhenium from model and process solutions by tertiary amines and various spirits..... 60
- A.N. Kochetov, L.Yu. Alikberova, K.A. Shestakov. Metals (+2) complexes with 2-acyl-derivatives of indandione..... 69
- A.A. Maldzhy, R.Kh. Akchurin, A.A. Marmalyuk. Estimation of the MQW InGaAs/GaAs heterostructures stability to the formation of misfit dislocations..... 72
- ### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**
- A.V. Baranov, D.I. Prokhorov, N.P. Boyarskaya, O.V. Esipova, Yu. G. Kirillova. Synthesis of a novel analogue of peptide ProGlyPro..... 77
- A.H. Shukkur, A.I. Kuznetsov. Study of condensation propane-1,3- diamine with formaldehyde..... 81
- A.H. Shukkur, A.I. Kuznetsov. Synthesis of benzotetraazaadamantanes and their derivatives..... 83
- Abstract..... 86



Памяти Кирилла Андреевича Большакова

Исполнилось 100 лет со дня рождения замечательного человека, российского интеллигента, выдающегося педагога и организатора науки, ректора нашего института (ныне академии) в 1958-1971 гг, заведующего кафедрой Химии и технологии редких и рассеянных элементов, доктора технических наук, профессора, член-корреспондента Академии наук СССР Кирилла Андреевича Большакова.

Сформулированные им идеи и концептуальные положения о путях развития редкометаллической промышленности и высшего образования востребованы и сегодня, как и при жизни их творца.

Научные исследования К.А. Большакова всегда были актуальны (а в целом ряде случаев опережали современный ему уровень мировой науки), органично сочетая глубокую физико-химическую базу и хорошо просматриваемый практический результат. Он был активным участником создания в СССР новой, для того времени, отрасли промышленности – производства редких металлов и соединений на их основе – что, в конечном счете, определило достойное место страны в мировом сообществе технически развитых стран, позволило сохранить независимость и целостность государства в 1941-45 гг, активно наращивать научный и промышленный потенциалы в послевоенные годы. В 1941 г. за работы по созданию технологии получения ванадия К.А. Большаков вместе с группой сотрудников ГИРЕДМЕТа был удостоен Государственной премии I степени.

К.А. Большаков – один из ярких представителей той замечательной плеяды ученых, которые свершили наиболее значимые научно-технические революции середины прошлого столетия: использование энергии деления ядра и создания технологии получения полупроводниковых материалов. Лучшие умы человечества решали проблему освоения атомной энергии. В нашей стране к ее решению была привлечена научная элита, в том числе и К.А. Большаков. За выполнение специального задания Правительства и внедрение в производство новой технологии получения неорганических материалов он в 1951 году был удостоен Государственной премии II степени

В 1958 году Кирилл Андреевич был назначен ректором нашего института (академии) и работал на этом посту вплоть до 1971 года. Масштаб его деятельности, поразительная ясность идей и четкое видение методов и способов их реализации, внутренняя свобода и самодостаточность, как магнитом притягивавшие лучших ученых и отторгавшие серое, сформировали в те годы

особый микроклимат, творческую атмосферу, влияние которой выходило за рамки нашего небольшого института.

К.А.Большакову удалось не на словах, а на деле, в существовавшем в те годы нравственном и правовом пространстве, реализовать истинное уважение к личности (от студента до академика), не говорить о правах человека, а дать их ему.

В те далекие от сегодняшнего дня годы развитие страны потребовало подготовки инженеров по ряду новых специальностей. К.А. Большаковым были организованы кафедры: Технологии элементарорганических и неорганических полимеров (зав. кафедрой академик К.А. Андрианов); Технологии полупроводниковых материалов (зав. кафедрой член-корреспондент АН СССР, проф. Б.А. Сахаров); Технологии переработки пластмасс (зав. кафедрой проф. Г.В. Сагалаев). Привлечение крупнейших ученых для работы в МИТХТ – важнейшее направление в деятельности К.А. Большакова, которое определяющим образом влияло на уровень инженерной и научной подготовки выпускников института.

К.А. Большаков был убежден в том, что высокое качество специалистов может быть достигнуто только в органичном сочетании учебной и исследовательской работы. По его инициативе в МИТХТ были созданы проблемные и комплексные научно-исследовательские лаборатории при целом ряде кафедр. С 1961 года институт имел индивидуальный учебный план подготовки молодых специалистов. Таким образом была реализована идея взаимодополняющих полномасштабных университетского и инженерного образований, что выгодно отличало выпускников МИТХТ.

Добрый талантом К.А. Большакова был создан гармоничный, внутренне сбалансированный ансамбль наиболее актуальных направлений тонкой химической технологии, который динамично развивается и сегодня. Дыхание мировой науки рельефно проступало в формировании новых научных направлений, приемах обучения, отношениях студентов и преподавателей. Институт занимал значимое место среди отечественных и зарубежных химико-технологических ВУЗов, а понятие «митхатянин» прочно ассоциировалось с высоким уровнем теоретической и инженерной подготовки выпускника.

Роль и значимость неординарной личности К.А.Большакова в жизни всех, кто работал под его началом и учился у него, невозможно переоценить. Он, добро и по отечески, формировал судьбы массы людей, раскрывая возможности каждого в полной мере. Мы, его ученики и коллеги, отчетливо понимаем роль Кирилла Андреевича в личной судьбе каждого, академии в целом и, конечно, кафедры, которая носит его имя.

**Д.В. Дробот,
П.А. Щеглов,
Е.Е. Никишина,
Е.Н. Лебедева,
Г.В. Зимица,
И.Н. Смирнова,
В.В. Фомичев**

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК: 669.2/8+661.8...22

Обзор посвящен описанию результатов разработки методов синтеза и исследования физико-химических свойств (строение, термические и термодинамические свойства, электрофизические и каталитические характеристики) широкого круга материалов на основе редких элементов. В рассмотрение вовлечены материалы, перспективные для использования в запоминающих устройствах ЭВМ (алюмоиттриевые гранаты, легированные иттербием и неодимом), суперионные проводники, относящиеся к группе NASICON-подобных фаз, подложки для ВТСП-пленок различного состава. Обобщены результаты направленного поиска и химического конструирования прекурсоров (методов «мягкой» химии) для получения сегнетоэлектриков, сплавов и лигатур на основе тугоплавких металлов V-VII групп в наноразмерном состоянии, твердых растворов на основе соответствующих оксидов, сложно-оксидных фаз.

Основной задачей неорганического материаловедения является создание материалов с заданным комплексом электрофизических, магнитных, оптических, механических и других потребительских свойств и реализация воспроизводимых технологий их получения. Решение проблемы объединяет этапы разработки методов синтеза вещества и превращения его в материал. Фундаментальные физико-химические принципы, лежащие в основе создания неорганических материалов, суммированы в [1, 2]. Создание воспроизводимых технологий получения материалов, обладающих необходимым комплексом свойств и качеств, сталкивается с

фундаментальными проблемами и составляет чрезвычайно сложную задачу: синтез оксидных композиций сложного состава проходит, как правило, в существенно неравновесных условиях; получение, например, жаростойких конструкционных материалов (сплавов) требует высоких температур; во всех случаях обязательными требованиями является повышенная фазовая и химическая однородность, регулируемые (и заранее заданные) степень дефектности и гранулометрический состав. В предельном случае, когда свойство (например, температура плавления) зависит от размера частицы, осуществляется переход к химии наноразмерных материалов – бурно развивающейся области химии, в которой само понятие «наноразмер» не имеет пока общепризнанного определения.

Рынок нанотехнологий и наноматериалов – динамично развивающийся и перспективный сектор мировой экономики, годовой объем которого к 2015 г. по оценкам превысит 1 триллион долларов [3]. Ожидаемые достижения в области нанотехнологий приведут к стремительному росту спроса на соответствующие материалы. Согласно прогнозу, мировой спрос на наноматериалы в 2008 г. составит 3.7 миллиардов долларов, а к 2020 г. достигнет 90 миллиардов долларов. Значительная доля текущего потребления наноматериалов приходится на электронную и оптическую отрасли. Так, по данным аналитического отчета 2004 г., потребление в этих отраслях составляет 41% от валового мирового объема производства нанопорошковых материалов.

Обзор посвящен изложению результатов совокупности работ по разработке

методов управляемого синтеза материалов – индивидуальные и сложные оксиды d- и f-элементов (ниобия, тантала, редкоземельных элементов, рения, молибдена, вольфрама), твердые растворы на их основе, металлы, сплавы и лигатуры.

Синтетическая часть исследований базируется на двух взаимодополняющих соображениях: разработке комплексного подхода, объединяющего достоинства твердофазного метода получения оксидных материалов (гранаты, суперионные проводники, подложки для пленок ВТСП-фаз) с методами криохимии и соосаждения в одном технологическом процессе; использование идей дизайна монометаллических и гетерометаллических прекурсорных систем, содержащих два или три металла в широко варьируемых отношениях, позволяющих получать материалы (сплавы, простые и сложные оксиды и т.д.) на основе d-элементов V-VII групп в форме монодисперсных порошков с размером частиц наноразмерного диапазона.

Для создания семейства универсальных подложек для ВТСП-пленок, отвечающих всем необходимым требованиям, перспективны сложные оксиды с общей формулой ABC_2O_4 ($A=Ca, Sr, Ba$; $B=La-Lu$; $C=Al, Ga$), которые относятся к структурному типу K_2NiF_4 (пр. гр. 4/mmm). Изучено фазообразование в системах $SrLaAlO_4-CaLaAlO_4$; $SrNdAlO_4-CaNdAlO_4$; $SrPrAlO_4-CaPrAlO_4$; $SrLaAlO_4-SrLaGaO_4$ и установлено, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что для синтеза образцов, содержащих галлий, применим только метод криохимии. В системах $SrLaAlO_4-SrLaMnO_4$ и $SrLaAlO_4-CaLaGaO_4$ образуются ограниченные твердые растворы ($0.0 \leq x \leq 0.20$) и ($0.0 \leq x \leq 0.25$), соответственно. В областях гомогенности зависимость параметров тетрагональной ячейки от состава подчиняется закону Vegard [4] (рис. 1).

Термический анализ процессов разложения соосажденных карбонатов и нитратов, полученных криохимическим методом, свидетельствует о том, что определяющими (по температурному

режиму) стадиями являются разложения $SrCO_3$ (1013-1223 K) и $Sr(NO_2)_2$ (973 - 1123 K). Затем порошки отжигали ступенчато в интервале 1173-1573 K с промежуточным перетиранием. Крупность частиц, измеренная на сканирующем фотоседиментографе Analysette 20, составила 5-15 мкм. С целью количественного определения отклонений заданного состава образцов от номинального выполнен локальный рентгеноспектральный анализ для составов $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$ ($x=0.4; 0.5; 0.6$), полученных криохимическим методом. Исследованные образцы являются однородными и их номинальный состав соответствует рассчитанному. Расчет рассогласования параметров кристаллических решеток твердых растворов $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), полученных криохимическим методом, ВТСП-пленок $YBa_2Cu_3O_x$ (1:2:3) и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (2:2:1:2) проводили по формуле $\delta = (1 - a_{\text{подл}}/a_{\text{пл}}) \cdot 100$.

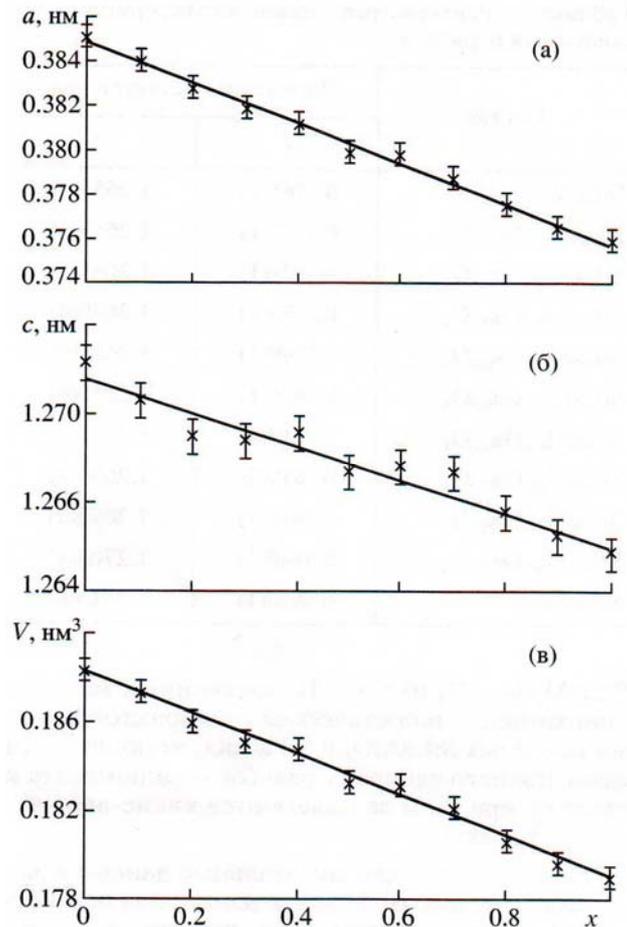
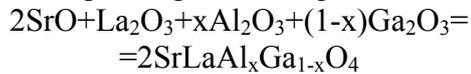


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a (а), c (б) и объема элементарной ячейки (в) от состава твердой фазы $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$

Для ВТСП пленки состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ рассогласование параметров не превышает 1.36%. Для состава $\text{SrLaAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_4$ рассогласование близко 0.0% и он идеально подходит для данной ВТСП-пленки. В случае ВТСП-пленки состава 1:2:3 рассогласование не превышает 2.7%, а для состава $\text{SrLaAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_4$ и пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ оно близко к нулю.

Термохимические исследования образцов твердых растворов в системах SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 и SrNdAlO_4 - CaNdAlO_4 выполнены на высокотемпературном калориметре Кальве (Сетарам, Франция) методами растворения образца и сброса. Энтальпия образования соединений была рассчитана на основании измеренных энтальпий растворения для реакции:



в соответствии с законом Гесса.

Зависимость энтальпий растворения и образования от состава твердых растворов приведены на рис. 2. Полученные теплоты растворения свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении твердого раствора от идеальности. Энтальпии смешения рассчитывали как разность энтальпий растворения механической смеси $x\text{SrLaAlO}_4 + (1-x)\cdot\text{SrLaGaO}_4$ и твердого раствора того же состава по формуле:

$$\Delta_{\text{mix}}H = [x\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaAlO}_4) + (1-x) \cdot \\ \cdot \Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaGaO}_4)] - \Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_4)$$

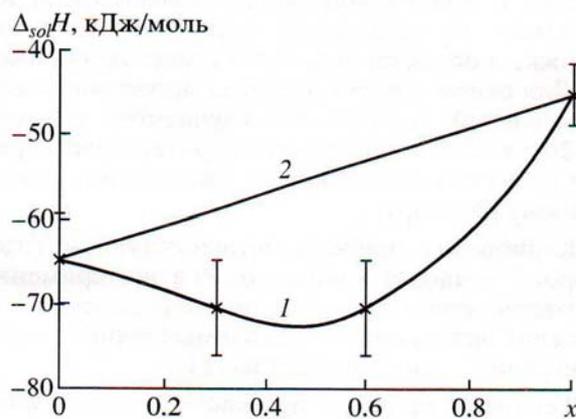


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения от состава образцов $\text{SrLaAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_4$ (1) и механической смеси SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 (2).

Как оказалось, энтальпия смешения положительна по всему ряду твердых растворов и имеет максимальное значение для

состава $\text{SrLaAl}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{O}_4$. Положительные значения энтальпии смешения свидетельствуют о тенденции к неустойчивости твердого раствора и возможности распада при низких температурах. Термодинамические свойства твердых растворов системы SrNdAlO_4 - CaNdAlO_4 близки твердым растворам системы SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 . Полученные результаты (энтальпия смешения) указывают, что монокристаллы изученных твердых растворов следует выращивать при содержании замещающего элемента (Sr, Ga) не более 25-30 мол.% [5-8].

В институте технологии материалов для электроники (г. Варшава) методом Чохральского выращены качественные монокристаллы состава $\text{Sr}_{0.392}\text{Ca}_{0.608}\text{NdAlO}_4$ и $\text{Sr}_{0.687}\text{Ca}_{0.313}\text{AlO}_4$.

Перспективными материалами для использования в твердых электролитах являются трехмерные суперионные проводники с каркасными структурами ромбоэдрического типа. Наиболее эффективные представители этой группы веществ — силикофосфат натрия-циркония состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (НАСИКОН) и $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9-10], проявляющий сегнетоэлектрические и суперионные свойства. Керамики из этих веществ обладают рекордной катионной проводимостью при 300°C (10^{-1} См/см). Однако задачу создания эффективного суперионика нельзя считать полностью решенной: в случае НАСИКОНа осложняющим моментом является сложность его получения в однофазном состоянии, а в случае $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ — высокая стоимость скандия.

Известно семейство Li, Na- содержащих ионных проводников с общей формулой $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, где M^{I} -Li, Na; M^{III} -Sc, Cr, Fe, In [11], которые относятся к производным НАСИКОНа и имеют каркасную структуру. Однако, помимо препаративного синтеза указанных выше соединений, никаких сведений о систематическом изучении взаимодействия компонентов найти в литературе не удалось.

Исследования фазовых равновесий в бинарных (Li_3PO_4 - InPO_4 ; Na_3PO_4 - InPO_4 ; Na_3PO_4 - GaPO_4 ; Na_3PO_4 - ScPO_4) и тройных

($\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$; $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-ScPO}_4$) системах позволили подтвердить существование ранее известных сложных фосфатов – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Na}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и впервые получить сложный фосфат $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$. Впервые обнаружено существование широкой области твердых растворов $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.67 \leq x \leq 0.8$) на основе $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и расширение области гомогенности у соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ от 1.7 до 11.7 мол.% InPO_4 в интервале 800-1000°C. Впервые показана возможность стабилизации низкотемпературной модификации соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами In^{3+} .

В изученных системах существуют две насиконподобные фазы – твердые растворы $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3(1+x)}\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. В отличие от твердых растворов на основе $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, проводящий катион (Na^+) занимает две кристаллографические позиции, одна из которых заполнена на 1/3. В твердых растворах на основе $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ проводящий катион (Li^+) занимает одну полностью заполненную кристаллографическую позицию. С точки зрения повышения проводящих свойств обнаруженных фаз наиболее перспективными являются фазы с Na^+ -проводимостью. Для увеличения проводимости Li -насиконподобных фаз необходимо создать вакансии в кристаллической решетке, что достигается за счет гетеровалентного замещения по схеме $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2\Box$ в твердом растворе $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$. У твердого раствора $\text{Na}_{3(1+x)}\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ожидаемая проводимость, по-видимому, будет не выше проводимости соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, так как в этом случае происходит гетеровалентное замещение по схеме $\text{In}^{3+} \rightarrow 3\text{Na}^+$, и количество свободных кристаллографических позиций уменьшается.

Характер взаимодействия в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-GaPO}_4$ значительно отличается от систем, образованных фосфатами индия (и скандия). Помимо образования твердых растворов $\text{Na}_{3(1-x)}\text{Ga}_{x/3}\text{PO}_4$ на основе высокотемпературной модификации Na_3PO_4 (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}m$), в которой атомы галлия упорядоченно замещают половину атомов натрия в двукратных позициях, в системе существует сложный фосфат $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{PO}_4)_2$, который неустойчив и

разлагается при 640°C. В системе зафиксирована широкая область стеклообразования [12, 13].

В трехкомпонентных системах $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Sc}(\text{Yb})\text{PO}_4$ (рис. 3) фаз на основе трех компонентов не обнаружено. Введение Li^+ в кристаллическую решетку насиконподобных двойных фосфатов значительно увеличивает размеры и повышает устойчивость областей гомогенности, существующих в системах. В обеих системах обнаружено по четыре области гомогенности, которые являются структурными аналогами соединений, существующих в бинарных системах. Частично замещение дорогого скандия литием в насиконподобных твердых растворах интересно с экономической точки зрения.

Методом импедансной спектроскопии была измерена проводимость некоторых фаз изученных систем. По порядку величины она ($10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) соответствует ионной проводимости при 300°C таких известных литий-проводящих материалов как $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и других изоструктурных НАСИКОНу фосфатов.

Гранаты широко применяются в современной технике, в основном, в ЭВМ нового поколения (запоминающие устройства).

В рамках совместной работы СИСТЭМ (ПНР, г. Варшава) изучена возможность изовалентного замещения иттрия в алюмоиттриевом гранате, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Nd}_2\text{O}_3$, иттербием и неодимом и установлены границы твердых растворов.

Синтез образцов осуществляли двумя методами – совместным осаждением гидроксидов и криохимией.

Совместное осаждение гидроксидов проводили из нитратных растворов 5%-ным раствором аммиака, полученный продукт сушили на воздухе и подвергали постадийной термической обработке.

При криохимическом методе синтеза смесь растворов нитратов исходных компонентов распыляли в жидкий азот, продукт переносили в сублиматор, температура которого менялась от –80 до +20°C в течение 3-х суток при вакууме 10^{-5} мм рт.ст. Полученные криогидраты подвергали постадийной термообработке.

Исследование образцов выполняли методом рентгенофазового анализа на установках ДРОН-3М ($\text{Co K}\alpha$) и дифрактометре ARL X'TRA ($\text{Cu K}\alpha$). Расчет и индентирование дифрактограмм проводили, используя стандартный набор компьютерных программ «Рентген».

Установлено, что результаты, полученные двумя независимыми

методами синтеза – совместным осаждением гидроксидов и криохимией – идентичны. Анализ дифрактограмм, содержащих 25, 50 и 75 мол.% Yb_2O_3 и линейная зависимость параметра решетки образца от состава позволили констатировать, что в системе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов.

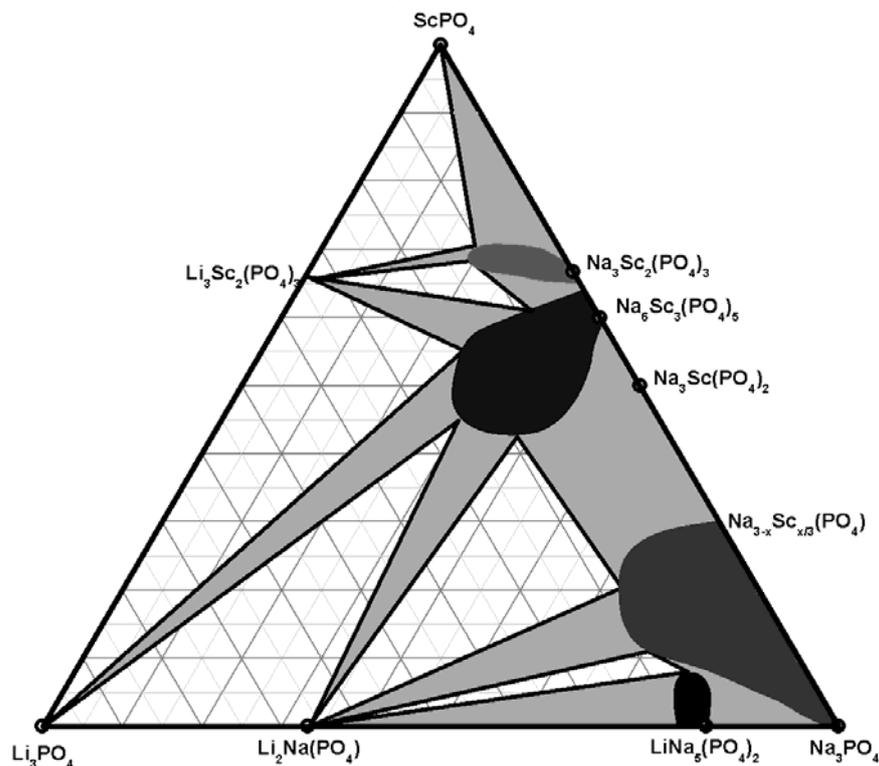


Рис. 3. Система Na_3PO_4 - Li_3PO_4 - ScPO_4 .

Анализ образцов, содержащих неодим, показал, что до содержания 18-19 мол.% Nd_2O_3 образцы однофазны, т.е. образуется твердый раствор $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.19$), причем в этой области наблюдается линейное изменение параметра «а» от состава образца.

Таким образом, в результате выполненной работы показана возможность синтеза замещенных иттрий-алюминиевых гранатов совместным осаждением гидроксидов или криохимическим методом. Использование этих методов имеет несомненные преимущества по сравнению с керамическим, т.к. позволяет существенно снизить температуру синтеза (с 1800 до 1000-1100°C) и его продолжительность, получить более однородный и мелкодисперсный материал, который целесообразно использовать для получения «прозрачной керамики» [14].

Химия прекурсоров – интенсивно развивающееся направление, состоящее в химическом конструировании (дизайне) прекурсоров с комплексом воспроизводимых и технологически приемлемых свойств [2].

Ключевой принцип состоит в том, что исходная система, используемая для получения материалов сложного состава, должна содержать несколько металлов в необходимом отношении. В результате целенаправленного поиска предложены два типа прекурсорных систем, удовлетворяющих данному требованию: гидроксо- и оксоалкоксопроизводные металлов [15, 16].

Основные физико-химические свойства предлагаемых систем состоят в способности кислородсодержащих донорных лигандов связывать между собой различные металлы. Гидроксопроизводные металлов представляют собой рентгеноаморфные

фазы полимерной природы, атомы металлов в которых связаны гидроксо- и оксо-мостиками [17]. Алкоксипроизводные d-элементов V-VII групп являются кристаллическими фазами, атомы металлов в молекулах которых связаны алкокси- и оксо-мостиками [18-23], что иллюстрируют результаты рентгеноструктурного анализа некоторых полиядерных моно- и гетерометаллических соединений (рис. 4).

Важная особенность предложенных прекурсорных систем состоит в способности образовывать фазы переменного (по отношению двух металлов) состава. Способность к образованию мостиковых лигандов позволяет получать гетерометаллические фазы оксоалкоксосоединений как в случае изоморфного замещения близких по свойствам металлов (Nb – Ta, Mo – Re, W – Re), так и в случае значительных различий

в их свойствах (Nb – Re, Ta – Re). Например, замещение рения на молибден или вольфрам позволяет получить тетраядерные производные $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12+y}$ в интервале $0 \leq x \leq 2.82$ и $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12+y}$ в интервале $0 \leq x \leq 2$. В данном случае изоморфное замещение рения на указанные металлы возможно в ограниченной по составу области, поскольку тетраядерная структура не реализуется для индивидуальных производных молибдена и вольфрама. В случае $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ и $\text{Nb}_{2-x'}\text{Ta}_{x'}(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ область отношений Nb:Ta, в которой наблюдается изоморфное замещение ниобия на тантал, не ограничена, т.е. получены соответствующие биметаллические комплексы ниобия-рения ($x=0, x'=0$), тантала-рения ($x=4, x'=2$), а также триметаллические комплексы с варьируемым составом ($0 < x < 4, 0 < x' < 2$).

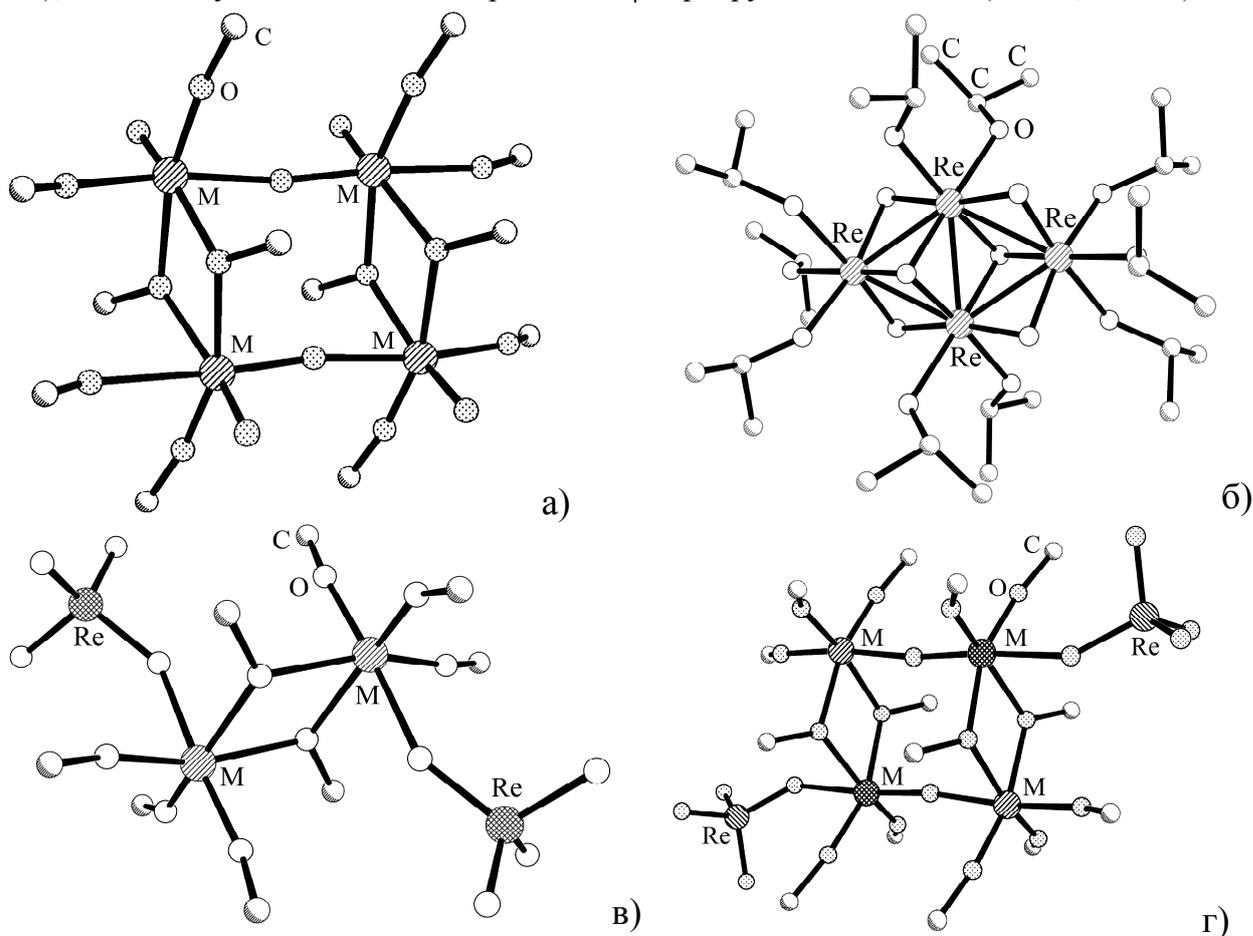


Рис. 4. Структура оксоалкоксопроизводных металлов.

а – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}$), $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}, \text{Mo}$), $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}, \text{W}$); б – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^{\text{I}})_{10}$; в – $\text{Nb}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}$), $\text{Ta}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Ta}$), $\text{Nb}_{2-x'}\text{Ta}_{x'}(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$); г – $\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}$), $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Ta}$), $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$).

Такой же характер носит изоморфное замещение ниобия на тантал в гидроксо соединениях (маловодных гидроксидах) $Nb_{1-x}Ta_xO_{0.5-2.0}(OH)_{1-4} \cdot zH_2O$. В этом случае прекурсором для получения биметаллического маловодного гидроксида является определенный состав в системе $NbCl_5-TaCl_5$, компоненты которой образуют непрерывный ряд твердых растворов. Для гидроксидов ниобия и тантала дополнительная возможность образования гетерометаллических систем состоит в их высокой сорбционной способности по отношению к катионам металлов II-IV групп. На рис. 5 представлены кривые сорбции катионов металлов II-IV групп индивидуальными и биметаллическими гидроксидами ниобия и тантала. Варьирование условий сорбции позволяет получать прекурсорные системы с необходимым для получения целевой фазы отношением металлов [16].

Разработанный нами метод получения маловодных гидроксидов металлов основан на взаимодействии твердых хлоридов ниобия, тантала или их твердых растворов с концентрированным водным раствором аммиака [17, 24, 25]. Основой процесса является взаимодействие по гетерофазному механизму, который в отличие от традиционных процессов, основанных на гидролизе хлоридов в объеме раствора [26, 27], обеспечивает получение хорошо фильтрующихся осадков с малым содержанием примесей (в частности, хлорид-ионов).

Традиционные процессы получения оксоалкоксо соединений заключаются в замещении лигандов при взаимодействии амидных, галогенидных, оксогалогенидных комплексов или соединений более сложного состава с алкоксилирующими реагентами [28, 29]. Разработанные методы синтеза оксоалкоксо соединений основаны на следующих процессах: электрохимический метод, заключающийся в анодном растворении металлов в спиртах [15, 18-20, 30], путем последовательного анодного растворения двух металлов возможен синтез гетерометаллических соединений; метод получения оксоалкоксо производных металлов взаимодействием оксида рения(VII) с

алкоксипроизводными других металлов [21-23, 31].

Исследование термических свойств оксоалкоксо производных и продуктов сорбции катионов металлов II-III групп на моно- и биметаллических маловодных гидроксидах ниобия и тантала показало, что их разложение, протекающее в случае алкоксипроизводных при относительно низкой температуре (100-300°C), в зависимости от условий процесса ведет к образованию оксидных или металлических фаз (рис. 6) [32]. Изучение свойств продуктов методами рентгеновской дифракции (анализ ширины рефлексов), электронной микроскопии, лазерно-дифракционного гранулометрического анализа показало, что предложенный метод позволяет получать высокодисперсные порошки со средним размером частиц менее 30-100 нм.

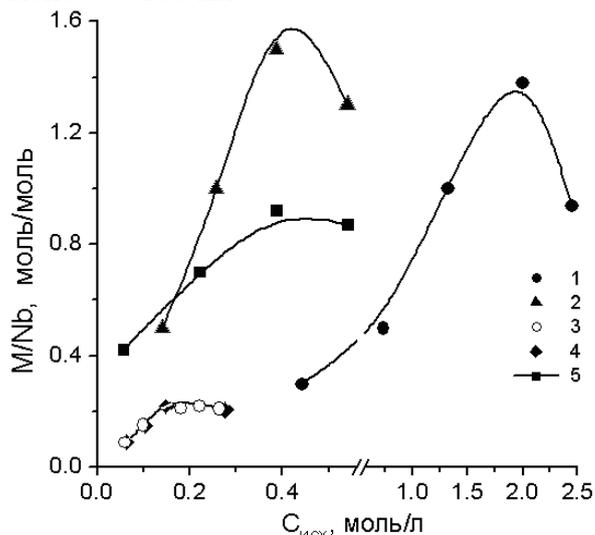


Рис. 5. Кривые сорбции катионов металлов II-IV групп гидроксидами ниобия (1-4) и тантала (5): 1 – Mg^{2+} ; 2, 5 – Pb^{2+} ; 3 – Nd^{3+} ; 4 – Sm^{3+} .

Преимущества предложенных методов состоят в технологической гибкости, снижении трудоемкости и числа стадий, возможности синтеза гетерометаллических систем заданного состава.

При разложении индивидуальных и гетерометаллических оксоалкоксо производных на воздухе или в инертной атмосфере образуются индивидуальные оксиды, их твердые растворы, сложнооксидные фазы в виде высокодисперсных порошков (даным методом получены фазы с особыми электро-

физическими свойствами ReO_3 , ReO_2 , $(\text{Re}, \text{Mo})\text{O}_2$, обладающие металлическим типом проводимости). Разложение оксоалкоксoproизводных в атмосфере водорода позволяет получать порошки металлов или соответствующих сплавов на основе рения, молибдена, вольфрама при температуре менее 500°C [15, 18, 19, 22, 30].

Другое направление использования предложенных прекурсоров – их внедрение

в инертную матрицу. Этим методом получены каталитические нанокomпозитные материалы, в которых размер наночастиц продуктов разложения оксоалкоксосоединений ограничен размерами пор цеолита, а состав задан свойствами исходных соединений. Такой подход позволяет в полной мере использовать положительный синергетный эффект от одновременного введения в систему нескольких металлов [33–35].

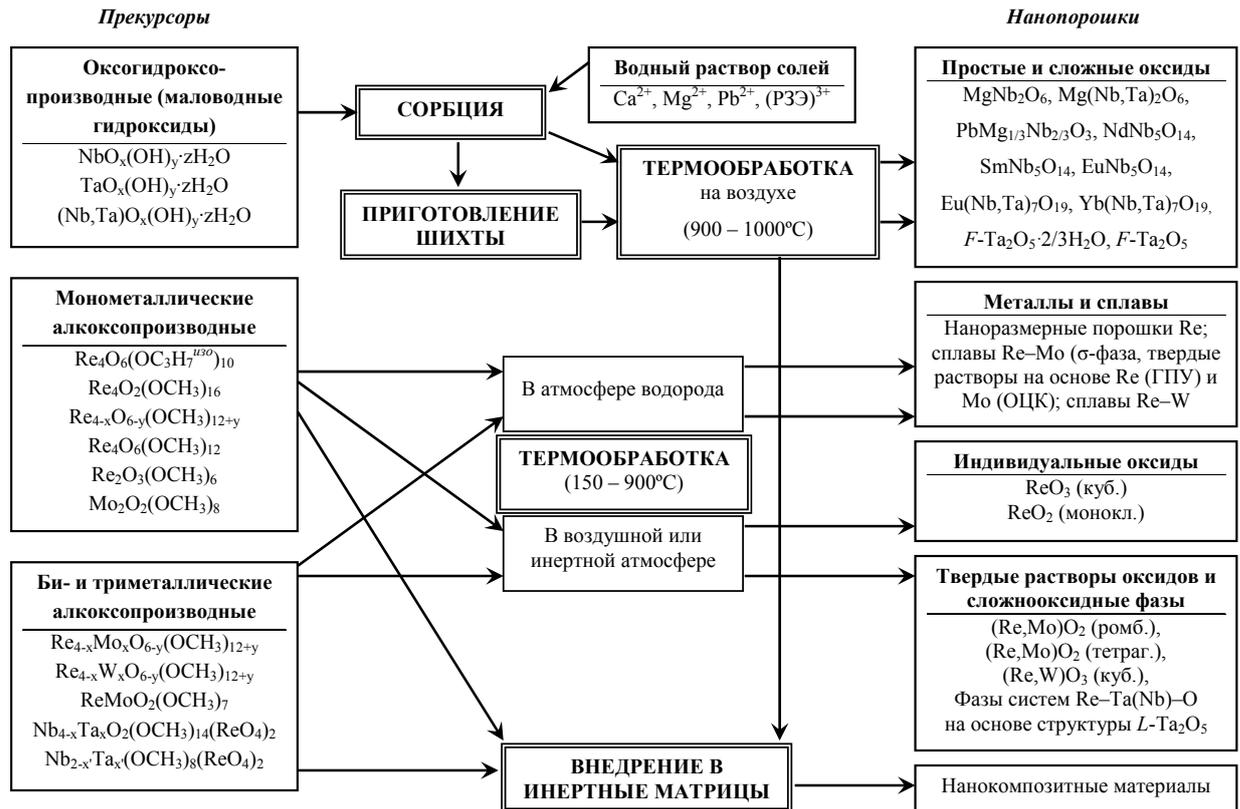


Рис. 6. Получение оксидных и металлических материалов с использованием гидрокси- и оксоалкоксосоединений в качестве прекурсоров.

Исследование термических свойств маловодных гидроксидов показало, что в области $40\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит удаление воды с образованием аморфных фаз оксидов ниобия и тантала с развитой поверхностью (значения удельной поверхности, определенной методом десорбции азота, составляют $100\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$). В области температур свыше $550\text{--}750^\circ\text{C}$ происходит образование кристаллических фаз пентаоксидов ниобия и тантала. Последовательность термических превращений маловодных гидроксидов (МВГ) ниобия и тантала подробно описана в [16, 17, 36].

Исследование влияния давления на

процесс кристаллизации маловодных гидроксидов при термической обработке показало, что действие высокого давления ($6.5\text{--}8.0\text{ ГПа}$) способствует образованию канальных структур. Таким образом, впервые получены новые фазы: $F\text{-Ta}_2\text{O}_5$ и производная от нее $F\text{-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Интересной особенностью структуры первой фазы является наличие протяженных каналов достаточно большого диаметра (более 0.5 нм). В структуре второй фазы в этих каналах расположены молекулы воды. Синтез фаз с описанной структурой дает возможность получения новых нанокomпозитов с управляемыми свойствами путем внедрения в каналы

катионов металлов [16, 36, 37].

Термообработка на воздухе при 800-1000°C гидроксосоединений (маловодных гидроксидов) металлов, их смесей и продуктов сорбции катионов металлов II-IV групп приводит к образованию индивидуальных оксидов, сложных оксидов и их твердых растворов (рис. 6) [16, 17, 36, 38, 39]. В частности, получены диэлектрические материалы Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , $(Nb,Ta)_2O_5$, сложнооксидные сегнетоэлектрические

фазы магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, ниобата магния $MgNb_2O_6$ и твердых растворов ниобата-танталата магния $Mg(Nb,Ta)_2O_6$ (в том числе легированных редкоземельными элементами), сложно-оксидные фазы на основе ниобатов и танталатов редкоземельных элементов $NdNb_5O_{14}$, $SmNb_5O_{14}$, $EuNb_5O_{14}$, $Eu(Nb,Ta)_7O_{19}$, $Yb(Nb,Ta)_7O_{19}$, обладающих особыми люминесцентными и электро-оптическими свойствами.

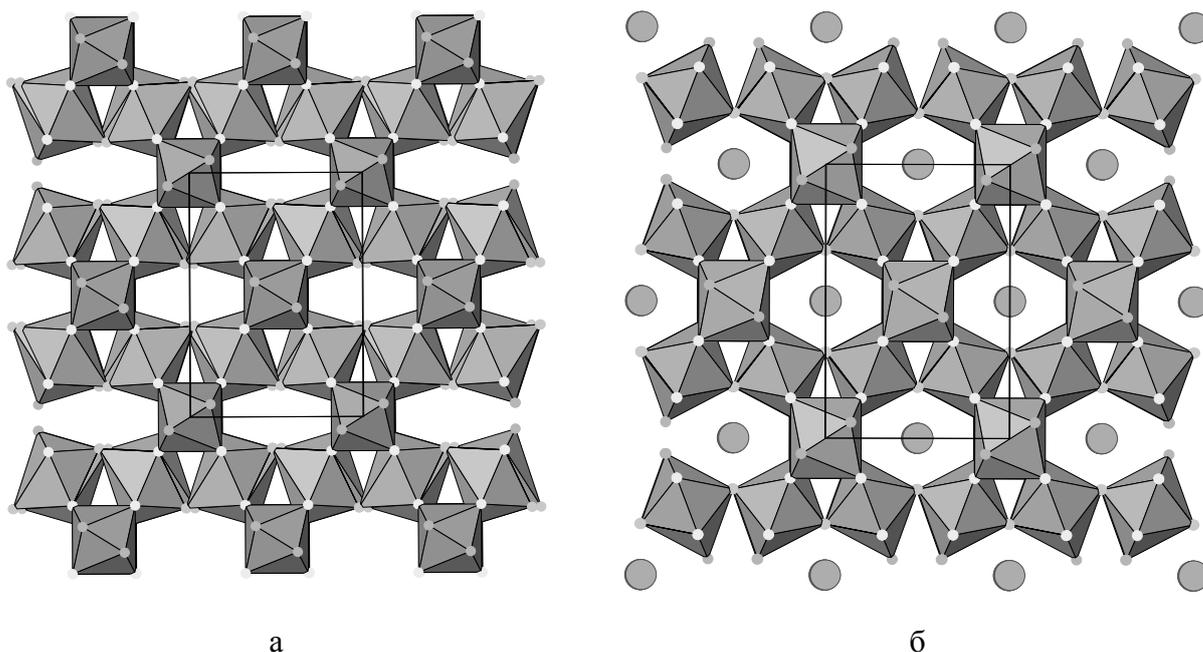


Рис. 7. Структура фаз $F-Ta_2O_5$ (а) и $F-Ta_2O_5 \cdot 2/3H_2O$ (б).

Варьирование условий термообработки дает возможность управлять микроструктурой синтезированных продуктов и получать образцы с размером частиц от нескольких нанометров до нескольких микрометров.

Заключение.

1. Неорганическое материаловедение – приоритетное направление развития химии функциональных материалов, успехи которого, в конечном счете, определяют динамику поступательного движения в развитии наиболее наукоемких отраслей промышленности.

2. Широкий спектр наиболее востребованных материалов, большое разнообразие их фазового и химического

составов с необходимостью диктуют разработку новых эффективных методов их синтеза. Сочетание интегрированных методов (твердофазный синтез, методы соосаждения и криохимические) с методами «мягкой» химии (химия прекурсоров, алкоксотехнология) – эффективный путь получения новых материалов.

3. Наноразмерные неорганические материалы – один из наиболее востребованных сегментов рынка наноматериалов, динамика развития которого неуклонно растет.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32444).

Авторы благодарят за сотрудничество Г.А. Сейсенбаеву (SLU, Швеция), В.Г. Кесслера (SLU, Швеция), Ф.М. Спиридонова (МГУ), И.П. Зиброва (ИК РАН), В.П. Филоненко (ИФВД РАН).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1991. – Т. 36, №3. – С. 265-269.
2. Третьяков Ю.Д. //Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 899-916.
3. Roco M.C. //Journal of nanoparticle research. – 2003. – V. 5, № (3-4). – P. 181-189.
4. A. Novoselov, G. Zimina, L. Komissarova, A. Payazkowska. //Journal of crystal growth. –2006. – V. 287. – P. 305-308.
5. Anna Payazkowska, Andrei Novoselov, Galina Zimina. //Journal of crystal growth. – 2001. – V. 223. – P. 169-174.
6. A. Novoselov, G. Zimina, A. Filaretov, L. Komissarova, A. Payazkowska. //Mater. res. bull. – 2001. – V. 36. – P. 1789-1798.
7. Л.Н. Комиссарова, М.А. Рюмин, Г.Я. Пушкина, Г.В. Зими́на, А.В. Новоселов, А. Паячкова, М.А. Борик. //Неорганические материалы. – 2005. – Т.41, №8. – С. 971-974.
8. A. Novoselov, M. Ryumin, G. Pushkina, F. Spiridonov, G. Zimina, L. Komissarova. //Cryst. res. technol. – 2005. –V. 40, №4/5. – P. 405-409.
9. Лазорьяк Б.И. //Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – С. 307-325
10. Иванов-Шиц А.К., Мурын И.В. Ионика твердого тела. – С-Пб.:Изд-во С-Пб. Университета, 2000. – Т. 1. – 615 с.
11. Вуков А.В., Skizkin A.P., Demyanets L.N. //Solid state ionics. – 1990. – V.38, №1. – P. 31-37
12. Г.В. Зими́на, Т.А. Сливко, И.Н. Смирнова, Ф.М. Спиридонов, В.В. Фомичев, М.Г. Зайцева. //ЖНХ. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 1694-1698.
13. Ю.Ф. Каргин, П.П. Федоров, Г.В. Зими́на, Т.А. Сливко, И.Н. Смирнова, Н.Г. Кононова. //ЖНХ. – 2004. – Т. 49, № 11. – С. 1882-1884.
14. M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, A. Novoselov, G. Zimina. //Mat. res. bull. – 2006. – V. 41 – P. 2065-2069.
15. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные рения (синтез, свойства и применение). //Дис. канд. хим. наук. М., МИТХТ. 2002. –198 с.
16. Никишина Е.Е. Управляемый синтез новых модификаций пентаоксидов Nb(Ta), бинарных и тройных оксидных фаз с использованием маловодных гидроксидов Nb(Ta) в качестве прекурсоров. //Дис. канд. хим. наук. М., МИТХТ. 2003. –149 с.
17. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В., Коровин С.С. //Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 28-31.
18. Щеглов П.А., Дробот Д.В. //Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2005. – № 10. – С. 2177-2188.
19. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Сейсенбаева Г.А., Кесслер В.Г. //Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 6. – С. 32-37.
20. Shcheglov P.A., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Kessler V.G. //Inorganic chemistry communications. – 2001. – Vol. 4, № 5. – P. 227-229.
21. Seisenbaeva G.A., Shevelkov A.V., Tegenfeldt J., Kloo L., Drobot D.V., Kessler V.G. //J. of the chemical society. Dalton transactions. – 2001. – №. 19. – P. 2762-2768.
22. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Gohil S., Kessler V.G. //Chemistry of materials. – 2002. – V. 14, №. 5. – P. 2378-2383.
23. Shcheglov P.A., Seisenbaeva G.A., Gohil S., Drobot D.V., Kessler V.G. //Polyhedron. – 2002. – V. 21, №. 22. – P. 2317-2322.
24. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия. Патент РФ № 2155160. Приоритет от 17.06.1999.

25. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. Дробот Д.В. Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот. Способ получения гидроксида тантала. Заявка на патент РФ № 20061188931/15 от 31.05.2006
26. Дробот Д. В., Чуб А. В., Крохин В. А., Мальцев Н. А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. – М.: Металлургия, 1991. – 190 с.
27. Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Муравлев Ю.Б., Коршунов Б.Г. // Жур. неорганической химии. – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 1493-1500.
28. Hoffman D.M., Lappas D., Wierda D.A. //J. of the American chemical society. – 1989. –V. 111, №. 4. – P. 1531-1533.
29. Bryan J.C., Wheeler D.R., Clark D.L., Huffman J.C., Sattelberger A.P. //J. of the American chemical society. – 1991. – V. 113, № 8. – P. 3184-3186.
30. Щеглов П.А., Дробот Д.В., Сыров Ю.В., Мальцева А.С. //Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, №2. – С. 220-227.
31. Щеглов П.А., Дробот Д.В., Сейсенбаева Г.А., Кessler В.Г. Способ получения оксометилатных комплексов рения, ниобия и/или тантала. Патент РФ № 2227788. Приоритет от 21 мая 2002 г. Оpubл. 27.04.2004, Бюл. № 12.
32. Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. //Нано- и микросистемная техника. – 2006. – №11. – С. 15-18.
33. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovsky B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Journal of molecular catalysis: A. – 2004. – V. 216, № 1. – P. 101-106.
34. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovskii B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Russian journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, suppl. 1. – P. S63–S67.
35. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovskii B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Russian journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, suppl. 1. – P. S68–S71.
36. Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Филоненко В.П., Зибров И.П., Лебедева Е.Н. //Ж. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 14-17.
37. Филоненко В.П., Зибров И.П., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. //Ж. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 4. – С. 543-550.
38. Дробот Д.В., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. Способ получения порошка оксидного состава - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$. Патент РФ № 2223225. Приоритет от 25.06.2002.
39. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Никишина Е.Е. Способ получения гептатанталата европия. Заявка на патент РФ № 2005141183 от 29.12.2005.

**В.И. Букин,
А.М. Резник,
С.А. Семенов,
Е.И. Лысакова,
А.Г. Смирнова**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭКСТРАГЕНТОВ ФЕНОЛЬНОГО ТИПА В ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЛИЯ И СКАНДИЯ

УДК 542.61: (546.871+546.633)

Изучена возможность использования олигомерных экстрагентов фенольного типа для извлечения галлия и скандия из промпродуктов переработки алюминиевых руд. Предложены принципиальные технологические схемы процессов.

Одно из важнейших направлений научно-технического прогресса – повышение комплексности использования сырья [1]. В первую очередь, это относится к переработке полиметаллических руд, содержащих широкую гамму редких и цветных металлов. Кроме того, следует отметить четко выявившуюся в последние годы тенденцию вовлечения в переработку сырья, бедного по ценным компонентам. К такому типу минерального сырья относятся алюминиевые руды – бокситы и нефелины. Они содержат ряд важных для промышленности рассеянных элементов: галлий, ванадий, скандий, рубидий.

Многотоннажность производства алюминия делает весьма актуальной и перспективной проблему комплексной переработки алюминиевых руд с попутным извлечением указанных элементов, несмотря на их низкое содержание. В качестве примера, подтверждающего этот тезис, можно отметить, что только с бокситами ежегодно вводится в процесс переработки 700 – 1400 т скандия.

Около 90% мирового производства галлия обеспечивается алюминиевым производством. Анализ технологических схем производства глинозема показывает, что основное количество галлия переходит в щелочные алюминатные растворы, вне зависимости от того являются ли исходным сырьем бокситы или нефелины [2].

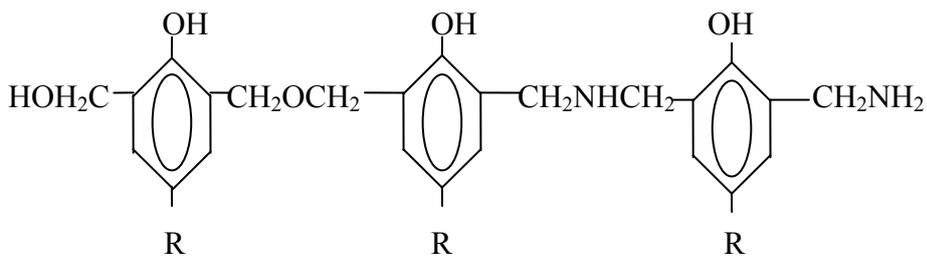
При переработке бокситов по способу

Байера до 65% Ga переходит в щелочной алюминатный раствор, который и является исходным для извлечения галлия. Концентрация галлия в таких растворах колеблется от 0.05 до 0.3 г/л.

При переработке нефелинов по методу спекания галлий концентрируется в поташных маточниках, где содержится до 15% от всего галлия введенного в процесс.

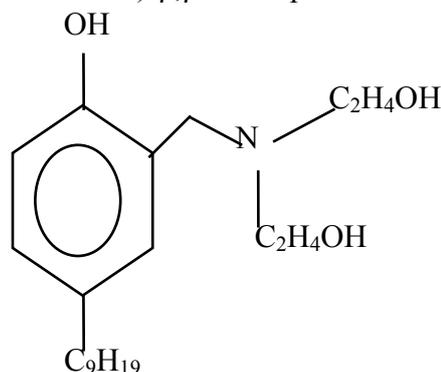
В настоящее время галлий из поташных маточников выделяют осадительными методами, а из Байеровских растворов – методами электролиза или цементации на галламе алюминия и амальгаме натрия [2, 3], однако существенным недостатком этих способов является малая производительность, поэтому извлечение галлия в глиноземном производстве составляет только несколько процентов от возможного [4 - 7].

Для выделения галлия из щелочных растворов перспективно использование жидкостной экстракции, однако выбор экстрагентов для извлечения галлия из растворов с высокой (>1 М) концентрацией щелочи мал. В качестве экстрагентов были опробованы β-дикетоны, β-тиодикетоны [8, 9] и пирокатехины [10 - 14], однако эти реагенты не позволяют селективно извлекать галлий из алюминатных растворов. Эффективным экстрагентом для выделения галлия из промышленных Байеровских растворов оказался Kelex 100 (7-алкенил-8-оксихинолин) [15 - 22], однако он дорог и не выпускается в России. Поэтому необходим поиск относительно дешевых отечественных экстрагентов для извлечения галлия. Нами в качестве экстрагентов предложены олигомерные производные алкилфенолов (ОПАФ) [23, 24], например, азотсодержащий олигомер БАФФО:



где R - C₄H₉.

и N-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β,β-дигидроксиэтиламин (НБЭА):



Была изучена экстракция галлия различными олигомерными экстрагентами. Сопоставление экстракции галлия азотсодержащим олигомером БАФФО с олигомером не содержащим азота (БФФО) показало, что олигомер БАФФО извлекает галлий эффективнее, чем олигомер БФФО (рис. 1), т.к. наличие в олигомере БАФФО электронодонорного атома азота способствует образованию донорно-акцепторной связи галлий-азот и, как следствие, более устойчивого экстрагируемого комплексного соединения, что выражается в увеличении константы экстракции галлия приблизительно на порядок.

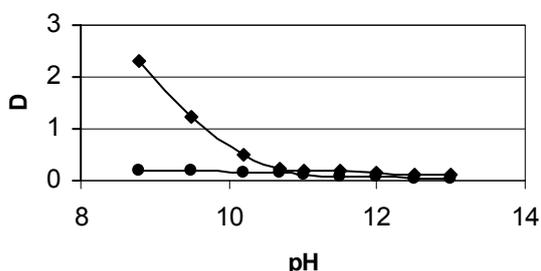
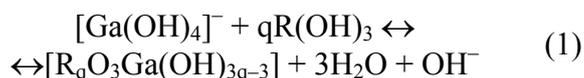


Рис. 1. Зависимость экстракции галлия 0.1 М растворами олигомеров в толуоле от pH водной фазы. ♦–БАФФО, ●–БФФО.

Исходя из зависимости $\lg D_{\text{Ga}} - \text{pH}$ для олигомера БАФФО, было установлено, что в диапазоне $\text{pH} < 11$ процесс экстракции галлия удовлетворительно описывается уравнением 1:



Методом сдвига равновесия было определено соотношение металл : реагент в экстрагируемом комплексе, оно равно единице. Как видно из рис. 1., галлий эффективно экстрагируется БАФФО только в слабощелочных растворах. При увеличении концентрации щелочи в растворе, то есть при приближении состава растворов к реальным для глиноземного производства, коэффициент распределения галлия резко падает.

Попытки интенсифицировать процесс экстракции с помощью подбора разбавителя, увеличения времени контакта, варьирования скорости перемешивания не привели к значительному увеличению степени извлечения галлия. Однако было установлено, что введение в раствор карбоната калия значительно увеличивает коэффициент распределения галлия (рис. 2).

Это объясняется тем, что карбонат калия обладает эффектом высаливания, что оказывает существенное влияние на экстракцию галлия, т. к. экстрагируемый комплекс содержит OH-группу, которая должна быть сильно гидратирована, что, естественно, препятствует переходу комплекса в органическую фазу. Поэтому связывание воды в водной фазе высаливателем должно положительно сказаться на увеличении D_{Ga} .

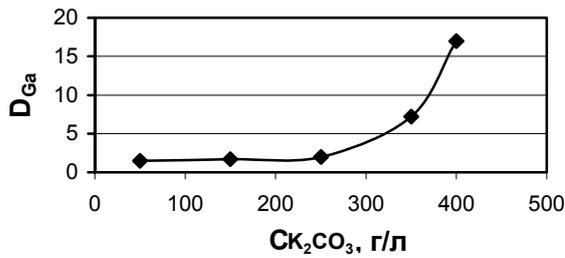


Рис. 2. Зависимость экстракции галлия 0.8 М раствором олигомера БАФФО в толуоле от концентрации K_2CO_3 в водном растворе.

Такое поведение экстракционной системы позволяет использовать БАФФО для извлечения галлия из поташных маточников глиноземного производства, содержащих до 1000 г/л карбоната калия, однако для растворов процесса Байера, в которых отсутствует высаливатель (карбонат калия), применять олигомер БАФФО для извлечения галлия невозможно.

Учитывая, что в отсутствии карбоната калия галлий практически не экстрагируется из сильнощелочных растворов, для его реэкстракции можно применять 5М NaOH и сразу же получать реэкстракт, пригодный для электролиза или цементации галлия на галламе алюминия. Это существенно отличает олигомерный экстрагент от реагента Kelex, для которого необходима солянокислая реэкстракция.

На основании проведенных исследований нами была разработана технологическая схема экстракционного извлечения галлия из поташных маточных растворов (рис. 3), получаемых при комплексной переработке нефелина.

Проверка схемы на ППГО «Глинозем» показала, что из поташного маточника, имеющего состав в г/л: 175.45 $Na_2O_{об}$; 16.43 $Na_2O_{кы}$; 5.94 Al и 0.2 Ga (где $Na_2O_{об}$ – концентрация щелочи общей, $Na_2O_{кы}$ – концентрация щелочи каустической), после частичной его карбонизации, выкручивания

и отделения гидроксида алюминия было извлечено в реэкстракт 95.0% Ga. Полученный реэкстракт содержал в г/л: 125.6 $Na_2O_{кы}$; 29.67 Al и 0.99 Ga и был использован для цементации галлия на галламе алюминия. За 30 минут в металл было восстановлено 92.4% галлия, а за 1 час 99.5%. Расход алюминия за 30 минут составил 9.2 грамма на 1 грамм выделенного металла. Столь высокие показатели цементации и отсутствие шламообразования, очевидно, связаны с отсутствием примесей в полученном реэкстрате.

Для экстракции галлия из щелочных растворов процесса Байера был опробован НБЭА. Исследовано влияние времени контакта фаз на экстракцию галлия и алюминия. Результаты эксперимента представлены в табл. 1. Постоянные значения коэффициентов распределения галлия и алюминия при их экстракции НБЭА достигаются менее чем за 5 – 10 мин., тогда как при их экстракции Kelex 100 (~ 10 об. % раствор в керосине) для достижения равновесия требуется не менее 1 ч [18, 20].

Исследовано влияние концентрации NaOH на извлечение галлия и алюминия 0.5 М раствором НБЭА в толуоле и н-октаноле. Результаты эксперимента представлены на рис. 4.

Как видно из полученных данных, НБЭА эффективно извлекает галлий в широком диапазоне концентраций NaOH: коэффициент распределения галлия (D_{Ga}) при $C_{NaOH} \sim 0.5-5$ М составляет ~ 15 – 98, что соответствует степени извлечения ~ 94 – 98 %. D_{Ga} практически одинаков для растворов НБЭА в толуоле и октаноле, тогда как D_{Al} ниже при использовании в качестве разбавителя октанол; расчетный коэффициент разделения галлия и алюминия ($\beta_{Ga/Al}$) составляет ~ 4–5 и ~ 7–17 для растворов НБЭА в толуоле и октаноле, соответственно.

Таблица 1. Влияние времени контакта фаз на извлечение галлия и алюминия.

Время контакта фаз τ , мин	5	10	20	30	60	120
E_{Ga} , %	97.1	97.1	–	97.1	97.1	97.1
D_{Ga}	33.4	33.4	–	33.4	33.8	33.8
E_{Al} , %	95.7	96.3	96.4	96.4	96.4	96.3
D_{Al}	22.3	25.7	26.3	27.0	26.5	26.1

Экстрагент – 0.5 М НБЭА в толуоле, $C_{Ga}^{исх}$, $C_{Al}^{исх} \sim 0.3$ г/л, $C_{NaOH} = 0.98$ и 1.25 М (экстракция галлия и алюминия, соответственно).

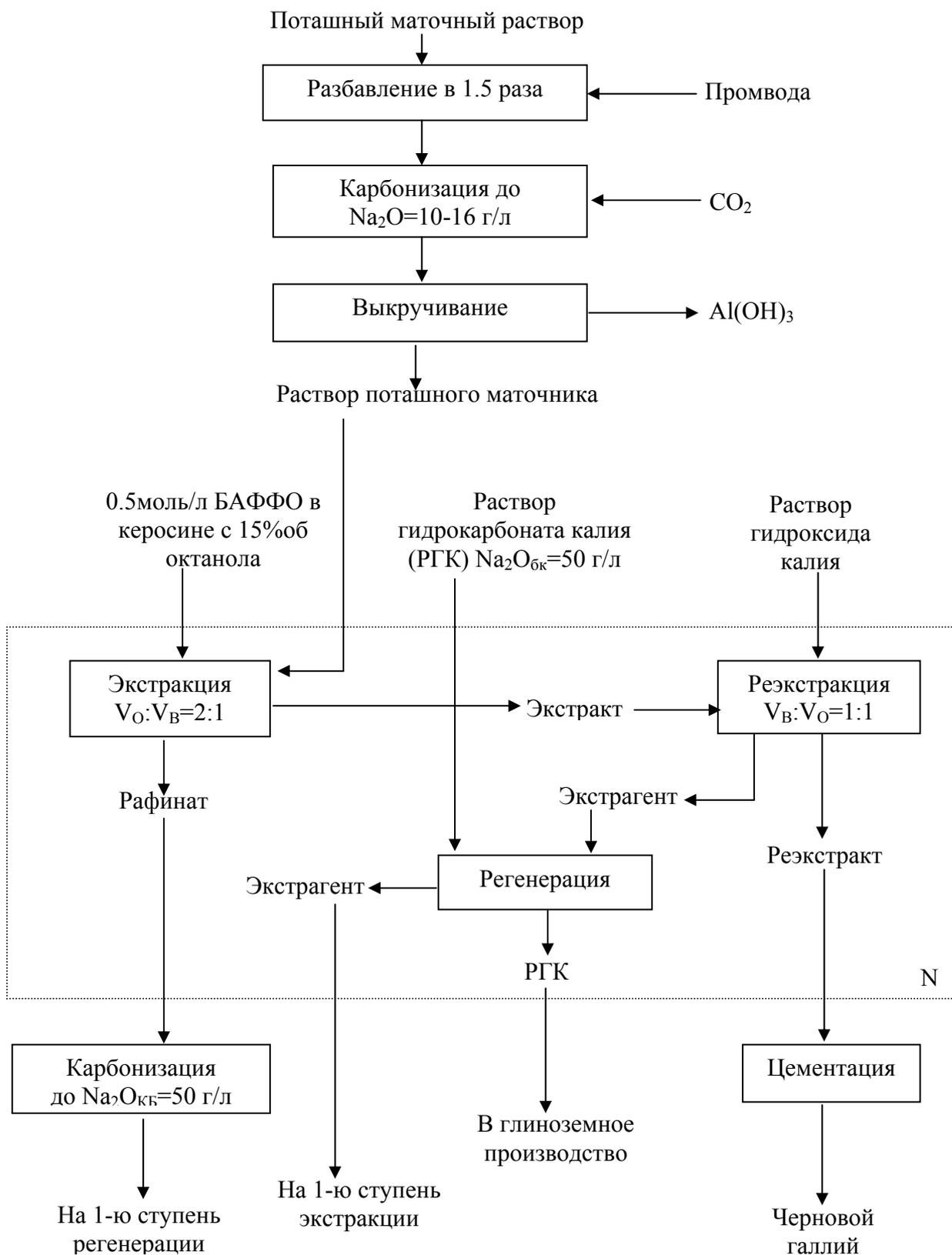


Рис. 3. Технологическая схема извлечения галлия из растворов поташного маточника (N=3).

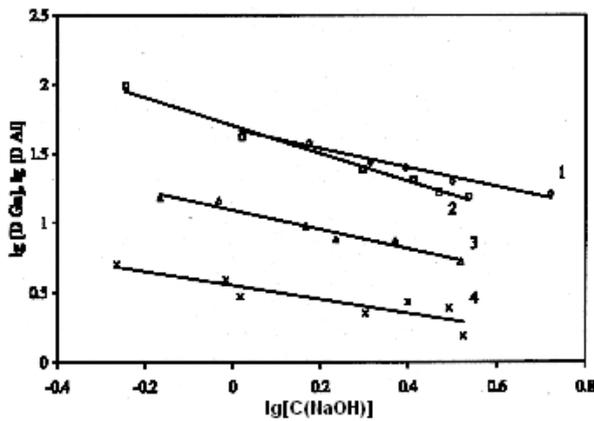


Рис. 4. Влияние концентрации NaOH на экстракцию галлия (1, 2) и алюминия (3, 4).

Экстрагент: 0.5 М НБЭА в толуоле (1,3) и н-октаноле (2, 4). $C_{Ga}^{исх}$, $C_{Al}^{исх} \sim 0.3$ г/л.

Соотношение Ga:НБЭА в экстрагируемом комплексе определено методом сдвига равновесия. Тангенс угла наклона зависимости lgD_{Ga} от $lg[HR]$, представленной на рис. 5, составляет 1.1 ± 0.2 , т.е. соотношение Ga:НБЭА в экстрагируемом комплексе равно 1.

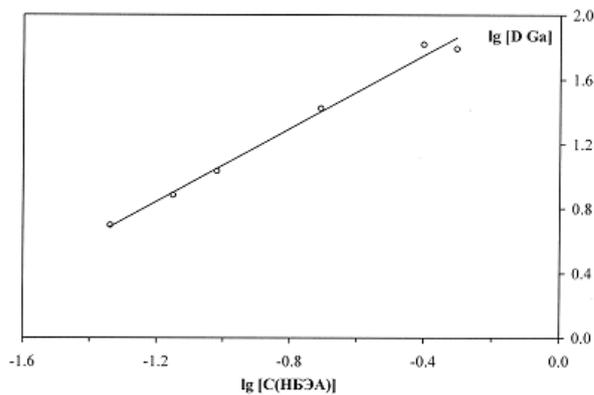
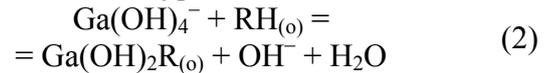


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения галлия от концентрации НБЭА. Экстрагент: 0.05–0.4 М НБЭА в толуоле, $C_{Ga}^{исх} \sim 0.3$ г/л, $C_{NaOH} = 0.5$ М.

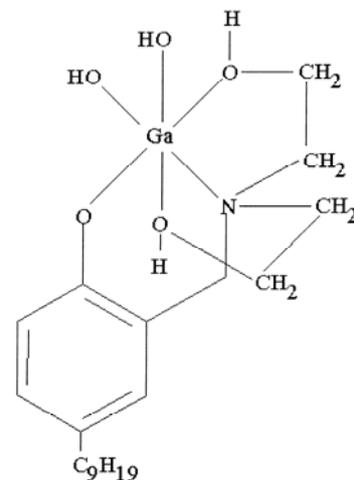
Это соотношение было подтверждено изотермой экстракции галлия. Полученные данные показали, что емкость НБЭА по галлию выше по сравнению с большинством хелатообразующих реагентов, в т.ч. и оксихинолинами Kelex 100, экстрагируемый комплекс которых имеет состав GaR_3 [20, 22].

Учитывая, что галлий в щелочных растворах присутствует в виде аниона $Ga(OH)_4^-$ [25], можно предположить, что извлечение галлия НБЭА протекает с образованием в органической фазе хелатного комплекса $Ga(OH)_2R$ за счет отщепления протона OH-группы фенола и

дополнительной координации галлия атомом азота по уравнению 2.



При извлечении галлия хелатообразующими экстрагентами для него характерно координационное число (КЧ) 6 (если нет стерических затруднений). Очевидно, и при экстракции галлия НБЭА реализуется КЧ 6. Однако в этом случае НБЭА должен выступать в качестве тетрадентатного лиганда. Для подтверждения этого методом молекулярной механики был проведен расчет энергий двух комплексов галлия с соотношением Ga:НБЭА = 1:1 – комплекса, в котором галлий координирован фенольным кислородом и азотом НБЭА (КЧ галлия 4) и комплекса, в котором галлий координирован азотом и тремя атомами кислорода НБЭА (КЧ галлия 6), оставшиеся два координационных места у галлия в обоих комплексах занимают две OH-группы. Расчет проводили с помощью пакета прикладных программ (ППП) HyperChem 4.5, в расчетах использовали силовое поле MM+, сходимость достигалась при градиенте < 0.08 кДж/Å моль, радикал C_9H_{19} для сокращения времени расчета был заменен на C_4H_9 . При расчете были получены значения энергии 435 и 444 кДж/моль для комплексов с КЧ Ga 4 и 6, соответственно, что свидетельствует о незначительности стерических затруднений при образовании двух дополнительных связей с галлием атомами кислорода групп $-C_2H_4OH$, и, следовательно, о возможности образования хелата с КЧ 6 следующего строения:



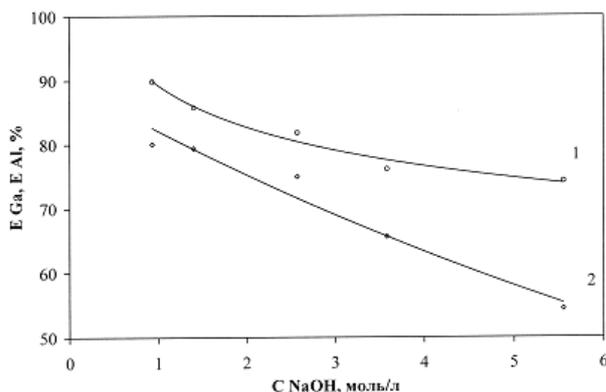


Рис. 6. Зависимость степени извлечения галлия (1) и алюминия (2) от концентрации NaOH при их экстракции из совместных растворов. Экстрагент – 0.5 М НБЭА в толуоле, $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} \sim 0.3$ г/л, $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} \sim 5.3$ г/л.

Координационное окружение галлия в этом комплексе представляет собой искаженный октаэдр, образованный связями с азотом, фенольным кислородом, двумя атомами кислорода спиртовых групп экстрагента и двумя OH-группами; особенностью комплекса является образование трех хелатных циклов, включающих атомы N и O: шестичленного и двух пятичленных. Такая структура обуславливает высокую прочность хелата, и, следовательно, высокую степень извлечения галлия, несмотря на присутствие сильно гидрофильных OH-групп. Вероятно, OH-группы связаны внутримолекулярной водородной связью, что препятствует гидратации

экстрагируемого соединения.

Для оценки возможности использования НБЭА для извлечения галлия из алюминатных растворов, была изучена экстракция галлия из растворов с мольным соотношением Al/Ga ~ 50 . Результаты эксперимента представлены на рис. 6.

Как показывают полученные данные, НБЭА имеет невысокую селективность по отношению к галлию ($\beta_{\text{Ga/Al}} \sim 1.5-3.5$), однако благодаря высокой емкости экстрагента, степень извлечения галлия при $C_{\text{NaOH}} 0.93-5.55$ М составила $\sim 90-74\%$, что позволяет использовать НБЭА для выделения галлия из алюминатных растворов; извлекающийся в органическую фазу алюминий целесообразно отделять от галлия на стадии реэкстракции.

Была проведена экстракция галлия НБЭА для выделения галлия из модельного Байеровского раствора с массовым соотношением Al/Ga $\sim 100/1$ при различных соотношениях объемов фаз (табл. 2). При экстракции из оборотных растворов, вследствие медленного накопления в них галлия, оптимальная степень его извлечения составляет $\sim 30\%$. Полученные значения $E_{\text{Ga}} \sim 20-58\%$ при $V_o:V_v = 1:5-1:1$, дают возможность использовать НБЭА для экстракционного извлечения галлия из оборотных алюминатных растворов глиноземного производства.

Таблица 2. Экстракция галлия из модельных растворов процесса Байера. Экстрагент: 0.5 М НБЭА в октанол. $C_{\text{Ga}}^{\text{исх}} = 0.360$ г/л, $C_{\text{Al}}^{\text{исх}} \sim 30$ г/л, $C_{\text{NaOH}} = 3.9$ М.

$V_o:V_v$	Водная фаза		Органическая фаза		D_{Ga}	D_{Al}	$E_{\text{Ga}}, \%$	$E_{\text{Al}}, \%$	$\beta_{\text{Ga/Al}}$
	$X_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$X_{\text{Al}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Ga}}, \text{г/л}$	$Y_{\text{Al}}, \text{г/л}$					
1:1	0.150	20.28	0.210	9.72	1.40	0.48	58.3	32.4	2.92
1:2	0.214	24.84	0.293	10.32	1.37	0.42	40.6	17.2	3.26
1:5	0.288	27.98	0.361	10.08	1.25	0.36	20.0	6.7	3.47
1:10	0.318	28.90	0.416	11.03	1.30	0.38	11.7	3.7	3.42

При производстве глинозема скандий концентрируется в красных шлаках. Извлечение из красного шлама одного только скандия вследствие низкого содержания последнего вряд ли будет экономически оправдано. Поэтому его извлечение связано с комплексной переработкой этого продукта, содержащего также ванадий, галлий, титан, большое количество железа.

Один из перспективных путей комплексной переработки – пирометаллургический. В этом случае скандий, титан, ванадий, галлий окажутся преимущественно в шлаке. В замкнутом технологическом цикле образующийся продукт – шлак будет представлять собой титан - скандий - ванадиевый концентрат, который может быть далее переработан гидрометаллургическими методами.

Следует отметить трудность работы с красным шламом как с весьма сложным по составу и сильно пылящим продуктом. Однако сложность технологии компенсируется большими объемами этого продукта и ценностью содержащихся в нем компонентов.

Группой уральских ученых и инженеров [26] разработаны технологические схемы получения скандиевой продукции - оксид, лигатуры, сплавы из промпродуктов производства глинозема (красные шламы).

Технологические схемы получения оксида скандия основаны на предварительном выделении из всей массы исходного материала обогатительными методами скандий-содержащего концентрата с последующей его переработкой гидрометаллургическими методами. Схемы отработаны в опытно-заводском и полупромышленном масштабе.

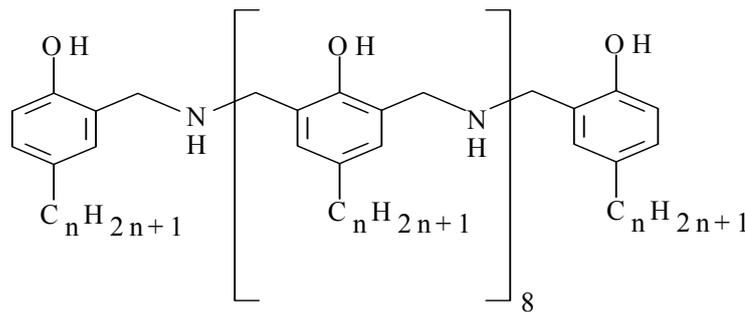
Разработана и испытана в опытно-заводских режимах технология получения

Al-Sc лигатуры и сплавов на основе алюминия и магния за счет цементационного выделения из расплавов оксида скандия и основного металла.

Разработана технология переработки отходов глиноземного производства – красных шламов с получением оксидов скандия, иттрия, циркония и других (разработчик – Институт химии твердого тела (ИХТТ), г. Екатеринбург). Предполагаемое годовое производство – 400 кг Sc_2O_3 , при этом себестоимость 1 г Sc_2O_3 (99%) составляет 773.3 \$ США.

Использование новых высокоселективных экстрагентов скандия, предложенных в МИТХТ им. М.В. Ломоносова, будет способствовать повышению эффективности его извлечения [27, 28].

Для экстракции скандия предложены азотсодержащие олигомеры: БАФФО, упомянутый выше, и *пара*-треталкиламинофенолформальдегидный олигомер (ААФФО):



где $n=8-9$.

Методами разбавления, насыщения, изомолярных серий и из анализа зависимости $\lg D_{Sc}-pH$ установлено, что при использовании олигомеров БАФФО [29], и ААФФО [30] отношение $Sc:HR$ в экстрагируемом комплексе равно 1. Рабочая емкость экстрагента по скандию в случае 0.5 моль/л БАФФО в толуоле составляет 0.5 моль/л и 0.06 моль/л для 0.1 моль/л ААФФО в толуоле с добавкой 3 об. % октанола.

Изучение экстракции скандия показало, что он экстрагируется азотсодержащими олигомерами при низкой кислотности без существенной корректировки состава растворов. Например, максимальный коэффициент распределения скандия при экстракции 0.25 моль/л БАФФО в октане с добавкой 12.5 % об. октанола составляет 25

($x_{Sc}^o = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при $pH_{равн.} \approx 4$, в этих условиях D примесей = $n \cdot 10^{-2}$ ($x_{Zr}^o = 1.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $x_Y^o = 2.4 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $x_{Ti}^o = 1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (экстракция из индивидуальных растворов).

При экстракции в присутствии скандия цирконий и иттрий в органической фазе не обнаружены (содержание металлов в исходных растворах то же). Эти результаты подтверждены на растворах, полученных в результате выщелачивания красного шлама соляной кислотой. Другие сопутствующие металлы (Al, Ca, Cr и La-Lu) экстрагируются при более высоких значениях pH, поэтому их присутствие не влияет на экстракцию скандия. В присутствии Fe, Ti и Zr D_{Sc} снижается на 1-2 порядка, что может быть обусловлено образованием

смешанных гидроксокомплексов в водной фазе. Однако это не препятствует отделению скандия от сопутствующих металлов благодаря различиям в их экстрагируемости при оптимальном значении концентрации кислоты в водной фазе. В частности, $\beta_{\text{Fe(III)/Sc}} \approx 2500$ при концентрации HCl 5 моль/л, степень

извлечения железа $E \approx 80\%$ за одну ступень, потери скандия $\approx 0.2\%$ ($x_{\text{Sc}}^0 = 2$ моль/л; $x_{\text{Fe}}^0 = 1.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л); $\beta_{\text{Sc/Ti}} \approx 30$ при pH 3.8-4.5 ($x_{\text{Sc}}^0 = 3.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $x_{\text{Ti}}^0 = 1.3 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Реэкстракция скандия осуществляется 2 моль/л раствором HCl со степенью извлечения в реэкстракт $\approx 99\%$ [31].

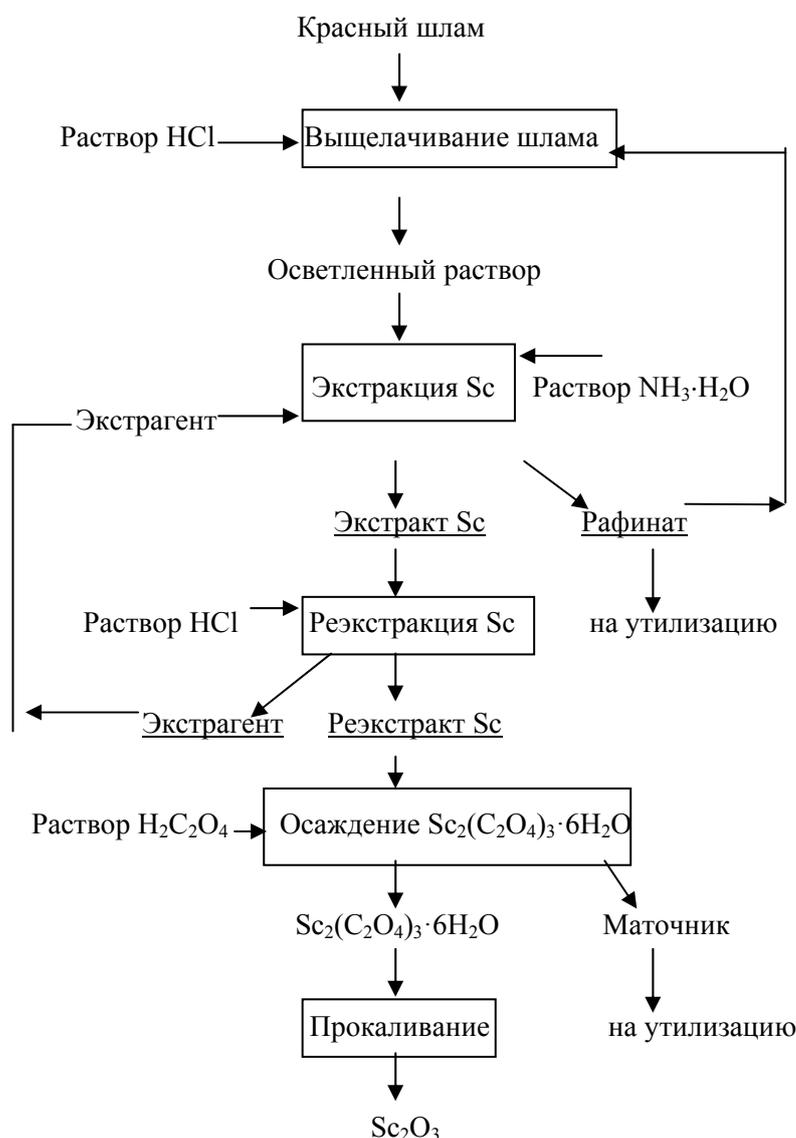


Рис.7. Технологическая схема извлечения скандия из раствора после выщелачивания красного шлама.

Явление гидролиза, наблюдаемое в водных растворах, в целом неблагоприятно влияет на процесс экстракции. Гидролиз может подавлять переход элементов в органическую фазу, препятствовать расслаиванию фаз и вести к риску выпадения осадков во время экстракции. В присутствии некоторых комплексообразователей процесс

гидролиза может быть подавлен. Известно, что пероксид водорода образует прочные комплексы с титаном, однако данные по экстракции этих комплексов БАФФО в литературе отсутствуют. Нами была изучена экстракция скандия и титана из сернокислых растворов в присутствии пероксида водорода. Гидролиз титана

подавляется, и при экстракции этого элемента становятся возможны высокие степени его извлечения ($E_{Ti}=95\%$ при $pH=3.3$, $E_{Ti}=99\%$ при $pH=4.0$, $x_{Ti}^0=0.01$ моль/л). Экстракция скандия из растворов, содержащих пероксид водорода, подавляется. Так, если в отсутствие H_2O_2 при $pH=3.5$ $D_{Sc}=5.6$, то в присутствии 0.31 моль/л H_2O_2 $D_{Sc}=0.1$ ($x_{Sc}^0=2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Различие в экстракционных свойствах титана и скандия в системах, содержащих H_2O_2 , позволяет проводить их разделение (при $pH=3.0$ $\beta_{Ti/Sc}=550$) [28].

На основании выявленных закономерностей экстракции скандия и титана БАФФО этот реагент можно предложить для переработки черного скандиевого концентрата, получаемого при извлечении скандия из отходов вольфрамового производства ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) или поли-2-этилгексилфосфонитрильной кислотой (П2ЭГФНК) [32], а также из растворов, полученных в результате выщелачивания красного шлама. При обработке насыщенных по скандию растворов алкилфосфорных кислот в керосине 10-15 %-ным раствором NaOH получается скандиевый концентрат, содержащий до 2 % Sc_2O_3 . Основным компонентом концентрата является диоксид титана. Титан может быть удален с помощью экстракции БАФФО в

присутствии H_2O_2 . Скандий при этом остается в рафинате и выделяется осадительными методами. Высокая степень извлечения титана позволяет провести экстракционный процесс за одну ступень.

На основании полученных данных предложена технологическая схема для извлечения и концентрирования скандия из растворов после выщелачивания красного шлама с использованием ААФФО (рис.7).

Вследствие высоких степеней извлечения, достигаемых в данной системе ($E_{Sc}=99.2\%$ при $pH=2.3$, $x_{Sc}^0=0.05$ г/л, $C_{ААФФО}=0.05$ моль/л), возможно осуществление экстракционного процесса в одну ступень в аппарате реакторного типа. Проведение реэкстракции также возможно за одну ступень (степень реэкстракции 96%), при варьировании, если необходимо, отношения объемов фаз. Из реэкстракта осаждают оксалат либо гидроксид скандия, которые, в случае необходимости, отправляют на доочистку от примесей [31].

Таким образом, проведенные исследования экстракции скандия ОПАФ из хлоридных и сульфатных растворов позволили предложить ряд способов извлечения скандия и его отделения от сопутствующих металлов. Были разработаны и испытаны технологические схемы извлечения скандия с использованием ОПАФ из ряда промпродуктов алюминиевого и вольфрамового производств.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Снурников, А.П. Комплексное использование минеральных ресурсов в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 384 с.
2. Иванова, Р.В. Химия и технология галлия. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
3. Пат. 2245919 ФРГ. Verfahren zur Gewinnung von Gallium /Breteque P. – 1973.
4. Walawalker, R. // Metal Bulletin Monthly. – 1999. – № 4. – P. 48.
5. БИКИ. – 2000. – № 117 (8161). – С. 15.
6. БИКИ. – 2000. – № 143 (8187). – С. 15.
7. Зуева, Т.И., Вершковская, О.В., Прокопчук, В.П. Минеральное сырье. Галлий: Справ./Научн. ред. В.В. Иванов, П.Е. Остапенко. – М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. – 18 с.
8. Пат. 2245919 ФРГ. Verfahren zur Gewinnung von Gallium /Breteque P. 1973.
9. Пат. 1396753 Великобритания. Recovery of gallium by solvent extraction /Breteque P., Beerly M. 1975.
10. Тарнопольский, Ю.И., Кузнецова, В.С., Борбат, В.Ф. //Известия вузов. Химия и химическая технология. – 1974. – Т. 17. – № 5. – С. 754.

11. Кузнецова, В.С., Тарнопольский, Ю.И., Борбат, В.Ф. //Известия вузов. Цветная металлургия. –1976.– № 3.– С. 66.
12. Голоунин, А.В., Пашков, Г.Л., Александрова, М.В. //Сибирский химич. журнал.– 1993.– № 1. –С. 43.
13. Obi, H., Segawa, T., Yotsuyanagi, T. //Chemistry letters.– 1989.– № 4. – P. 547.
14. Заявка 1-275428 Япония. Способ регенерации галлия /Симидзу Т., Цукамото Ю., Синъи К. – 1989.
15. Пат. 3971843 США. Process for liquid/ liquid extraction of gallium /Helgorsky J., Leveque A. 1976.
16. Пат. 4241029 США. Liquid/ liquid extraction of gallium values from basic aqueous solutions /Helgorsky J., Leveque A. – 1980.
17. Leveque, A., Helgorsky, J. //ISEC 77. Proc. of the international solvent extraction conference, Toronto, 1977. – V. 2. – Montreal, 1979. – P. 439.
18. Sato, T., Nakamura, T., Yabuta, M., Oishi, H. // Chemistry letters. – 1982.– № 4.– P. 591.
19. Sato, T., Oishi, H. //Hydrometallurgy. – 1986.– V. 16.– № 3.– P. 315.
20. Sato T. //J. jap. inst. light Metals. –1986. – V. 36.– № 3. – P. 137.
21. Pesic, B., Zhou, T. //J. of metals.– 1988. – V. 40.– № 7. – P. 24.
22. Мацуда, М., Оти, К. //J. chem. soc. Japan. Chemistry and ind. chemistry. – 1990.– № 4.– P. 415.
23. Букин, В.И., Резник, А.М., Апанасенко, В.В. //X конф. по экстракции. Уфа. Тез. докл.– М., 1994. – С. 37.
24. Букин, В.И., Резник, А.М., Семенов, С.А. //Фундаментальные проблемы Российской металлургии на пороге XXI века. Монография, т. 3. Металлургия редких и рассеянных элементов. – М.: РАЕН, 1999.– С. 116.
25. Резник, А.М., Пономарева, Е.И., Силаев, Ю.Н. и др. Процессы экстракции и сорбции в химической технологии галлия. – Алма-Ата: Наука, 1985.– 184 с.
26. Казанцев, В.П., Анашкин, В.С., Фомин, Э.С. и др. Новая технология получения скандиевой продукции при переработке бокситов на Урале /Скандий и перспектива его использования: тез. докл. международной конференции. – М.: 1994.– С. 9.
27. Патент № 2063458 РФ. Экстрагент для извлечения скандия./Семенов С.А. и др.
28. Патент № 2162898 РФ. Способ отделения скандия от титана./Семенов А.А. и др.
29. Семенов, С.А., Валкина, Е.М., Резник, А.М. //Журн.неорган. химии.– 1994.– Т. 39.– № 4.– С. 670.
30. Семенов, С.А., Слюсарь, И.В., Резник, А.М. //Координац. химия.– 1999.– Т. 25.– № 3.– С. 192.
31. Букин, В.И., Резник, А.М. /Основные достижения научных школ: юбилейный сборник. – М.: ИПЦ при МИТХТ, 2000.– С. 84.
32. Палант, А.А., Петрова, В.А., Априамов, Р.А. и др. //Цв. металлы. – 1995. – № 4. – С. 66.

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 ХИТРЭ, 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.

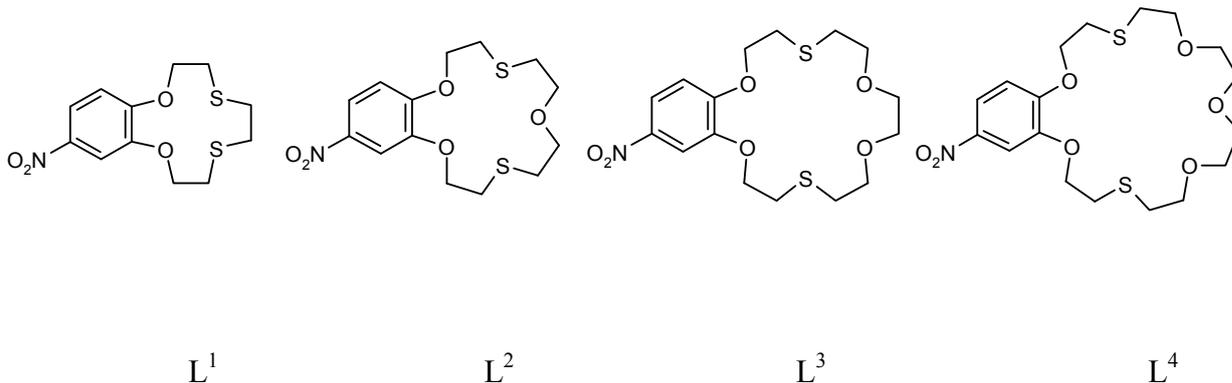
Повышение извлечения платиновых металлов, золота и серебра из первичного и вторичного сырья – это непреходящая задача ученых и технологов, ибо благородные металлы уникальны, и их роль в экономике, науке, технике, оборонной отрасли, медицине трудно переоценить. В последние годы ее решение напрямую зависит 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 $[PdCl_4]^{2-}$ 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 $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ (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 $-CH_2-$ 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 ($-CH_2O-$ и $-CH_2S-$).

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 нитробенздитиа-соединениями.

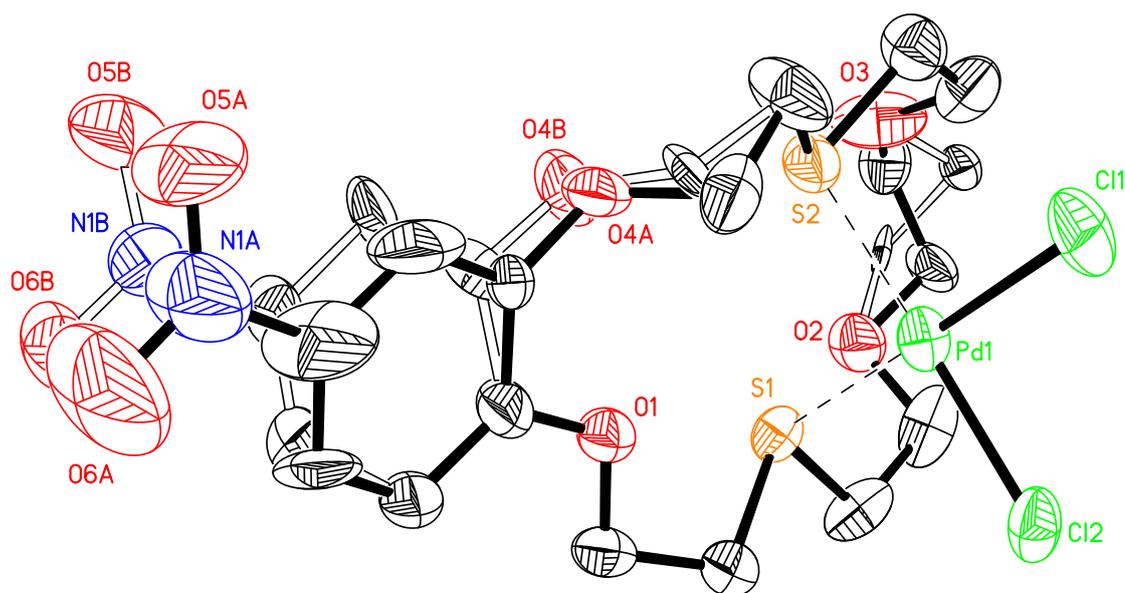
Органический лиганд	Брутто-формула	Выход, %	Результаты химического анализа					
			Вычислено, %			Найдено, %		
			C	H	N	C	H	N
L^1	$C_{12}H_{15}NO_4S_2PdCl_2$	51	30.11	3.16	2.96	30.3	3.17	3.04
L^2	$C_{14}H_{19}NO_5S_2PdCl_2$	66	32.17	3.66	2.68	32.2	3.89	2.63
L^3	$C_{16}H_{23}NS_2O_6PdCl_2$	30	33.90	4.09	2.47	33.9	4.44	2.80
L^4	$C_{18}H_{27}NO_7S_2PdCl_2$	24	35.39	4.46	2.29	35.3	4.20	2.15

Таблица 2. Спектральные характеристики комплексов состава PdCl₂L.

Комплекс	Данные ¹ H ЯМР-спектроскопии	ν , см ⁻¹
PdCl ₂ L ¹	DMCO, 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 ₂ L ²	DMCO, 500Гц: 3.03 (8H, уш. м., 4CH ₂); 3.71 (4H, уш. м., CH ₂); 4.35 (4H, уш.м., 2CH 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 ₂ L ³	CCl ₃ D, 500Гц: 2.85 (4H, уш. м., 2CH ₂); 3.75 (4H, уш. м., 2CH ₂); 3.82 (4H, уш.м., 2CH 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 ₂ L ⁴	CD ₃ CN, 500Гц: 2.56 (4H, уш.м., 2CH ₂); 2.90(4H, уш.с., 2CH ₂); 3.52(4H, уш.м., 2CH ₂); 3.70(4H, уш.м., 2CH 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 PdL³Cl₂.

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 протока 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 серноокислых 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.

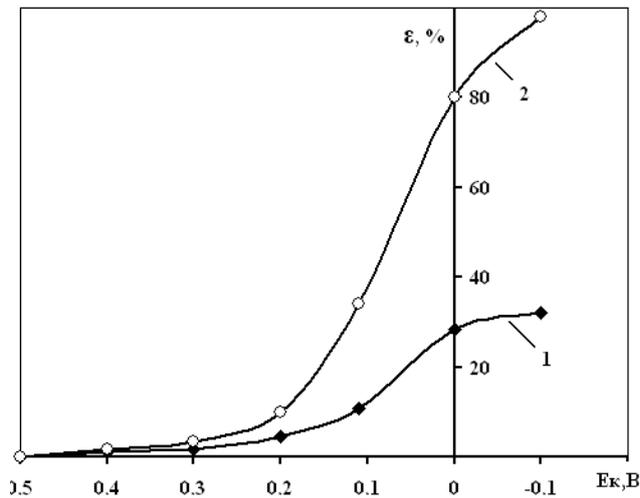


Рис. 2. Зависимость степени извлечения платины (ϵ , %) от потенциала катода. Материал катода: 1 – карбонеткалон-21; 2 – карбонеткалон-23.

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,

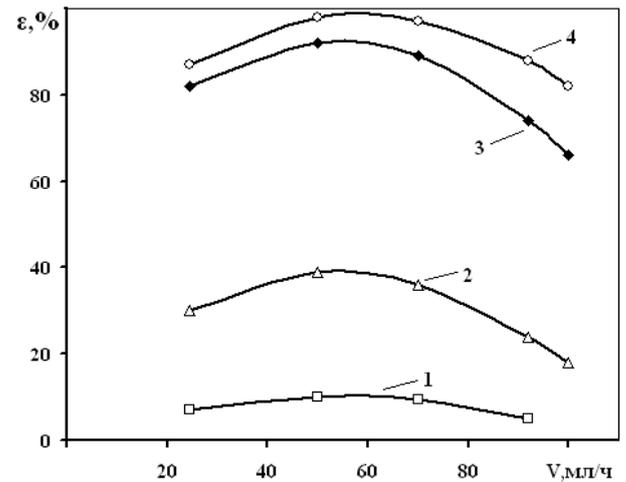


Рис. 3. Зависимость степени извлечения платины от скорости протока раствора (материал катода – карбонеткалон-23). Потенциал катода, В: 1 – 0.2; 2 – 0.1; 3 – 0.0; 4 – (-0.1).

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 серебряносодержащей 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.

Е.В. Волчкова,
Т.М. Буслаева,
А.Д. Шуталев,
С.С. Журавлева

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОАМИДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ И АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

УДК 546.9

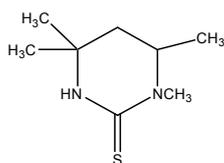
*И*сследована экстракция Pd(II) и сопутствующих элементов из кислых растворов производными тиоамида различного строения. Показана возможность разделения пар Pd(II) и Pt(IV); Pd(II) и Ag(I). Предложен координационный механизм экстракции.

Экстракционные методы широко используются в технологической, аналитической и препаративной практике для извлечения и концентрирования палладия, а также отделения его от других платиновых металлов и сопутствующих элементов. Экстракция палладия различными классами экстрагентов изучена весьма подробно, однако поиск экстрагентов, сочетающих высокую эффективность и селективность, остается актуальным. С точки зрения селективного извлечения палладия(II) из кислых растворов представляются перспективными

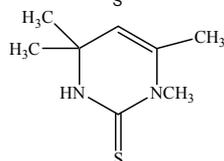
S- и S, N-содержащие гетероциклические соединения, в частности, производные тиоамида. С одной стороны, наличие в данных соединениях атома серы («мягкого» основания по правилу Пирсона) должно обеспечивать необходимую селективность по отношению к ионам палладия(II) – «мягкой» кислоте, с другой стороны, введение атомов азота в молекулу сульфидов, как известно, вызывает существенное ускорение экстракции металлов платиновой группы [1].

Целью настоящей работы явилось изучение экстракционных свойств ряда циклических тиоамидных соединений по отношению к Pd(II) и элементам, обычно сопутствующим ему в технологических растворах.

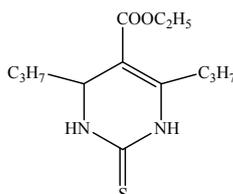
В работе использовали следующие органические реагенты, синтезированные на кафедре органической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова по методикам [2 - 4]:



1,4,4,6-тетрамethylгексагидропиримидин-2-тион (I)



1,4,4,6-тетрамethyl-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тион (II)



этиловый эфир 4,6-дипропил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты (III)

Исходными веществами служили: $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-05-576-89); $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ (ТУ 6-09-05-688-77); AgNO_3 (ТУ

6-09-05-1458-97). Все перечисленные препараты имели квалификацию «ч». $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ синтезировали по методике [5].

Азотнокислые растворы палладия получали химическим или электрохимическим растворением металлического порошка в концентрированной азотной кислоте. Концентрация палладия и платины в исходных водных растворах составляла $2 \cdot 10^{-3} \div 7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, серебра - $1 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-1}$ моль/л; концентрация железа, меди, никеля составляла $1.0 \cdot 10^{-1} \div 1.2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Органические фазы представляли собой $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворы органических реагентов в малополярных органических растворителях.

Опыты по экстракции проводили в градуированных пробирках с пришлифованными пробками при комнатной температуре, перемешивание происходило вручную, соотношение объемов фаз при экстракции и реэкстракции 1:1. Время контакта фаз в растворах HCl составляло 10 мин, в растворах HNO₃ при экстракции Pd(II) – 15 мин, Ag(I) – 10 мин. Концентрацию металла в органической фазе находили по разности его

концентраций в водной фазе до и после экстракции. Анализ водных растворов на Pd, Pt, Ni, Fe и Cu проводили спектрофотометрическим методом на фотоэлектрическом калориметре ФЭК – 56М [6 - 9], анализ на Ag(I) осуществляли титриметрическим методом с использованием тиоцианата аммония [10]. Растворы, содержащие сумму металлов, анализировали методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе Hitachi 508; водную фазу после реэкстракции Pd(II) – по собственной окраске комплекса $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]^{2+}$ [11].

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на спектрофотометре UV-Visible «HELIOS» в области 200-800 нм. Спектры ПМР регистрировали на спектрометре Bruker MSL - 200 (200 МГц) для растворов в DMSO-D₆.

В табл. 1 суммированы данные по экстракции Pd(II), Pt(II), Pt(IV) из 2 М HCl выбранными органическими реагентами.

Таблица 1. Данные по экстракции Pd(II), Pt(II), Pt(IV) ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) из 2 М HCl $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворами органических реагентов.

Экстрагент	Pd(II)		Pt(II)		Pt(IV)		$\beta_{\text{Pd/Pt(II)}}$	$\beta_{\text{Pd/Pt(IV)}}$
	E, %	D	E, %	D	E, %	D		
I в хлороформе	82.2	4.7	15.1	0.2	20.0	0.3	25.8	18.6
II в хлороформе	75.1	3.0	25.0	0.3	9.6	0.1	10	30.0
III в хлороформе: 1 стадия 2 стадия	91.0 ≈100	10.1	14.1	0.2	10.2	0.1	60.0	90.0
III в бензоле	92.0	11.5	22.0	0.3	20.7	0.3	41.1	44.2
III в гептане+10% ОС	58.6	1.4	12.8	0.2	9.1	0.1	9.3	14.0

Сравнение экстракционной способности тиаминов I-III по отношению к Pd(II) показало (табл. 1), что степень извлечения металла из растворов HCl падает в ряду:

$$\text{III} > \text{I} > \text{II}$$

При однократном контакте степень извлечения Pd(II) из 2 М HCl раствором реагента III в хлороформе составляет 91%, при проведении процесса в две стадии удается извлечь ценный компонент из раствора практически количественно:

остаточная концентрация металла в рафинате составила <8 мг/л.

В растворах HCl наиболее трудно разделяемой является пара палладий – платина, которая образует комплексы в степени окисления +2 и +4. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что наиболее высокие рассчитанные коэффициенты разделения этой пары $\beta_{\text{Pd/Pt}}$ колеблются в зависимости от разбавителя и степени окисления платины от 41.1 до 90.0,

причем они максимальны также для реагента III. Найдено, что степень извлечения ценного компонента при экстракции Pd(II) и Pt(II) из растворов HCl

зависит от кислотности водной фазы. Из представленных на рис. 1 зависимостей видно, что с ростом кислотности степень извлечения указанных ионов падает.

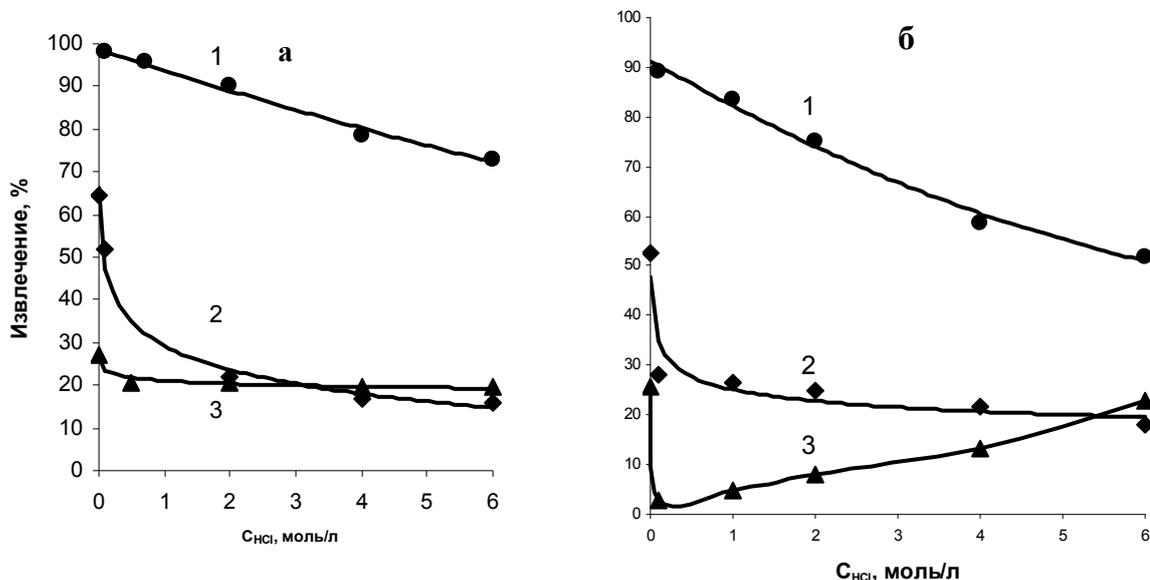


Рис. 1. Влияние концентрации HCl на степень извлечения Pd(II) (1), Pt(II) (2) и Pt(IV) (3) при экстракции $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствором реагента III в бензоле (а) и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствором реагента II в хлороформе (б) ($C_M = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Зависимости подобного вида характерны для экстракции, протекающей по анионообменному или координационному механизму.

Экстракция Pt(IV) при использовании реагента III практически не зависит от концентрации кислоты (рис. 1), и в выбранных условиях степень извлечения не превышает 30%. В случае экстракции реагентом II наблюдается некоторый рост извлечения Pt(IV) по мере увеличения концентрации кислоты. Аналогичное явление имеет место при экстракции анионных комплексов платиновых металлов сульфоксидами. Предполагается [1], что оно связано с возрастанием растворимости сульфоксидов в водной фазе и, как следствие, с увеличением скорости экстракции Pt(IV). Изучение растворимости реагента II в растворах HCl, выполненное нами, показало, что и в нашем случае с ростом концентрации кислоты его растворимость увеличивается от 1 мг/л в 0.1 М HCl до 6.3 мг/л в 6 М HCl.

В результате взаимодействия с органическими соединениями внутренняя

координационная сфера комплексов Pd(II) претерпевает изменения, что подтверждают ЭСП экстрактов в хлороформе, изображенные на рис. 2.

В ЭСП экстрактов, полученных при экстракции Pd(II) из 2 М HCl $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворами тиамидов I - III в хлороформе, исчезают полосы, отвечающие поглощению $[PdCl_4]^{2-}$ - иона. В ЭСП экстрактов наблюдаются две интенсивные полосы поглощения в области 266 - 278 нм и 326 - 333 нм, обусловленные, скорее всего, переносами заряда с лиганда на металл. Отношения интенсивностей полос в ЭСП данных соединений близки и составляют для I - 2.2; для II - 2.0; для III - 2.5. Форма спектров типична для координационных соединений состава $[PdL_2X_2]$ где L - органический лиганд, X - ацидолиганд [12].

В табл. 2 приведены параметры спектров ПМР в ДМСО- D_6 реагента III и экстракта Pd(II), полученного при экстракции данным реагентом в хлороформе из 2 М HCl (из экстракта предварительно удалили растворитель и сухой остаток растворили в ДМСО- D_6).

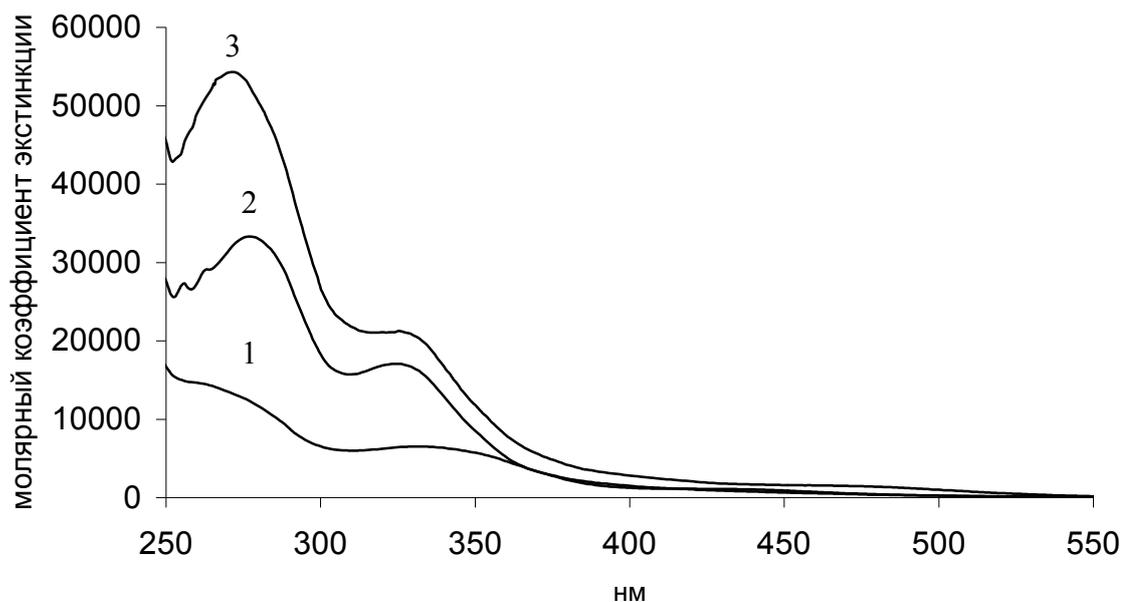
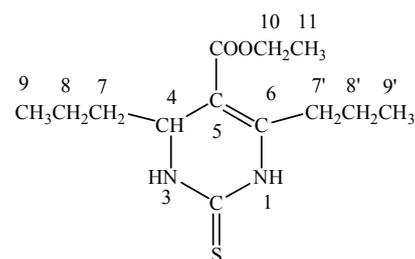


Рис. 2. ЭСП экстрактов Pd(II), полученных при его экстракции из 2 М HCl $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворами органических реагентов в хлороформе: 1 – I; 2 – II; 3 – III.

Таблица 2. Характеристика спектров ПМР реагента III и экстракта в ДМСО-D₆



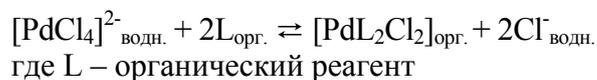
Соединение	Значения химсдвигов δ и дополнительных химсдвигов ($\Delta\delta$) сигналов протонов, м.д.							
	N ₍₁₎ H	N ₍₃₎ H	C ₍₄₎ H	C ₍₁₀₎ H ₂	C _(7') H ₂	C ₍₇₎ H ₂ , C ₍₈₎ H ₂ , C _(8') H ₂	C ₍₁₁₎ H ₃	C ₍₉₎ H ₃ и C _(9') H ₃
III	10.02 с.	9.19 с	4.03-4.15 м		2.57-2.65 м	1.25-1.54 м	1.19 т	0.84-0.90 м
Экстракт	*	10.45 (1.26)	4.26 (0.14)	4.02-4.15	2.53-2.63	1.24-1.54	1.18	0.86-0.90

Примечание: с – синглет, т – триплет, м – мультиплет. * В связи с обменными процессами сигнал уширен и его химсдвиг не приведен

В ПМР спектре экстракта Pd(II) по сравнению со спектром реагента III наибольший дополнительный химсдвиг ($\Delta\delta$) наблюдается для атомов водорода, находящихся при атомах азота ($\Delta\delta=1.26$ – для одного атома азота, для другого – сигнал сильно уширен и не приводится), и для сигналов протона, находящегося в α -положении к тиаамидной группе ($\Delta\delta=0.14$). Это свидетельствует об участии тиаамидной группы в комплексобразовании. Следует отметить, что сигналы протонов, находящихся в ближайшем окружении к

атому кислорода C=O-группы, в результате комплексообразования положения не меняют.

Совокупность полученных данных позволила нам предложить координационный механизм экстракции Pd(II) из растворов HCl реагентами I - III, описываемый уравнением:



Обнаружено, что степень извлечения Pd(II) из растворов с концентрацией HNO₃

≥ 1 М гетероциклическими производными тиоамида в сопоставимых условиях выше, чем из солянокислых. Так, при экстракции из 1 М HNO_3 0.01 моль/л раствором реагента II степень извлечения Pd(II) равна 94.8 %, из 1 М HCl – 83.6 %.

Экстракция Pd(II) реагентом II мало зависит от кислотности растворов в интервале 1.0 - 6.0 М HNO_3 , степень извлечения ценного компонента в органическую фазу при экстракции 0.005 моль/л раствором экстрагента в хлороформе меняется в диапазоне 58.4 - 65.8 % ($C_{\text{Pd}}^{\text{исх}} = 0.01$ моль/л). В то же время степень извлечения Ag(I) с ростом кислотности падает от 25.0% из 0.01 М HNO_3 до 16.0% - из 6.0 М HNO_3 ($C_{\text{Ag}}^{\text{исх}} = 0.05$ моль/л). Увеличение концентрации экстрагента позволяет повысить извлечение как Pd(II), так и Ag(I). При концентрации экстрагента, равной 0.02 моль/л, степень извлечения Pd(II) - 99.3 %, при изменении концентрации экстрагента от 0.005 моль/л до 0.03 моль/л извлечение Ag(I) возрастает от 2.6% до 55.4%.

Результаты выполненных нами опытов показывают, что из растворов HNO_3 Ag(I) извлекается реагентом II с более низкими коэффициентами распределения, чем Pd(II): например, D_{Pd} при экстракции из 1.0 М HNO_3 0.01 моль/л раствором реагента II в хлороформе равен 18.3, D_{Ag} - 2.5. Рассчитанный коэффициент разделения Pd(II) и Ag(I) - 7.3.

Для реэкстракции Pd(II) из

органических фаз были предложены следующие реэкстрагенты: растворы тиомочевины (Thio) - 5% - ный и 10% - ный в 0.01 М HCl или 0.5 М HNO_3 , 25% - ный раствор NH_3 , 8 М HCl . Наилучшие результаты получены при использовании 10% - ного раствора Thio в 0.01 М HCl или 0.5 М HNO_3 . Так, при реэкстракции Pd(II) из экстракта, полученного экстракцией из 0.7 М HCl реагентом III в бензоле и содержащего 989 мг/л Pd(II), за 15 мин перемешивания извлечение металла в реэкстракт составило 98.0%. Уменьшение концентрации Thio в реэкстрагенте при прочих равных условиях приводит к снижению степени извлечения Pd(II) до ~90%.

Экстракцию Cu(II), Fe(III), Ni(II) проводили растворами реагента III в бензоле, поскольку именно для этого реагента достигается максимальное извлечение палладия в органическую фазу. Исследования показали, что степень извлечения неблагородных металлов ($C_{\text{M}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л) из индивидуальных, 0.1 М по кислоте (HCl) растворов данным реагентом не превышает 6%.

Результаты экстракции Pd(II) из модельного раствора, содержащего Cu(II) Fe(III), Ni(II) в 10 – 12 - кратном избытке по сравнению с Pd(II), а также Pt(IV) (соотношение Pd(II) : Pt(IV) = 5:1) в 0.1 М HCl , приведены в табл. 3. Реэкстракцию Pd(II) проводили 10% - ным раствором тиомочевины в 0.01 М HCl .

Таблица 3. Экстракция Pd(II) и сопутствующих ему элементов из модельного раствора $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствором реагента III в бензоле (время реэкстракции – 15 мин).

Ион металла	$C_{\text{M}}^{\text{исх}}$, г/л	Экстракт		Рафинат	Реэкстракт		E, %	$\beta_{\text{Pd/M}}$
		C_{M} , г/л	E, %	C_{M} , г/л	C_{M} мг/л	E, %		
Pd	1.07	1.01	94.5	0.06	$1.01 \cdot 10^3$	99.7	94.2	
Pt	0.40	0.03	7.7	0.37	<0.5	<1.6	<0.1	>942
Fe	5.61	0.42	7.5	5.19	15.2	3.6	0.27	349
Ni	7.11	0.05	0.7	7.05	19.5	36.8	0.27	349
Cu	6.64	0.25	3.8	6.39	19.4	7.7	0.3	314

Из табл. 3 видно, что в экстракт совместно с Pd(II) переходят и примеси, степень извлечения которых колеблется на уровне 0.7% ÷ 7.7%. Однако на стадии реэкстракции происходит практически полное разделение

Pd(II) и Pt(IV) (остаточная концентрация Pt(IV) в реэкстракте <0.5 мг/л), коэффициент разделения $\beta_{\text{Pd/Pt}} > 942$, коэффициенты разделения палладия и железа, палладия и меди, палладия и никеля ~350.

Выводы

1. Исследована экстракция Pd(II) органическими растворами 1,4,4,6-тетраметилгексагидропиримидин-2-тиона (I); 1,4,4,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона (II); этилового эфира 4,6-дипропил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты (III) в различных разбавителях.

2. С использованием спектральных методов и ПМР спектроскопии изучено поведение комплексов Pd(II) в водных и органических фазах и показано, что

экстракция Pd(II) гетероциклическими производными тиоамидов I-III осуществляется по координационному механизму.

3. Показана возможность разделения Pd(II) и Pt(IV) при совместном присутствии в растворах HCl с использованием этилового эфира 4,6-дипропил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5-карбоновой кислоты (III), и пары Pd(II) и Ag(I) в растворах HNO₃ при использовании хлороформенного раствора 1,4,4,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-2-тиона (II).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
2. Шуталев А.Д. 2,4-бифункционально замещенные гидрированные пиримидины и 1,3-тизины. Синтез и реакционная способность. //Диссертация на соиск. уч. ст. д.х.н. Москва. 1990. – 443 с.
3. Jansen J.E., Mathes R.A. //J.Am.Chem.Soc. – 1955. – V.77. – P. 2866-2868.
4. Шуталев А.Д., Кукса В.А. Новый метод синтеза 4-гидроксигексагидропиримидин-2-тионов. //Химия гетероцикл. соединений. – 1995. – №1. – С. 97-102.
5. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник /Под ред. И. И. Черняева. –М.: Наука, 1964. – 339 с.
6. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы – М.: Наука, 1972. – 614 с.
7. Подчайнова В.Н., Оносова С.П. Изучение реакции иона двухвалентной меди с роданидом калия. //Журнал аналитической химии. – 1958. – Т. 13., №5. – С. 533 – 537.
8. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. – М.: Металлургиздат, 1953. – 832 с.
9. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
10. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Аналитическая химия серебра. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
11. Nielsch W. Die photometrische Bestimmung des Palladiums mit Thioharnstoff. // Mikrochim. acta. – 1954.– №5. – S. 532 – 538.
12. Буслаева Т.М., Умрейко Д.С., Новицкий Г.Г. и др. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов. – Минск: Университетское, 1990. – С. 42, 132.

О.В.Чернышова,
*В.И.Чернышов,
Д.В.Дробот
*ООО ИП «Тетран»

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ: ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

УДК 546.3

В статье представлены основные предпосылки для создания нового поколения электрохимического оборудования, реализующего технологии с контролируемым потенциалом, приведены основные отличия и преимущества перед существующим оборудованием. Даны примеры, иллюстрирующие возможности применения электрохимического комплекса в технологии редких и платиновых металлов.

Электрохимические процессы занимают особую нишу в технологии получения редких и платиновых металлов. Это обусловлено их полифункциональностью, малым расходом химических реагентов, возможностью гибкого управления процессами проведения химических реакций, которые проблематично осуществить иными способами.

Электрохимические технологии сегодня – это не только собственно технологический процесс (знание особенностей электрохимического поведения различных металлов), но и оборудование, необходимое для его осуществления (электролизеры, источники тока, потенциостаты/гальваностаты и т.д.).

К общим недостаткам существующих потенциостатов (устройств для автоматического регулирования потенциала рабочего электрода в электрохимической системе), выпускаемых различными фирмами (Sycopel scientific Ltd., Gamry, EcoChemie BV, EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH (США), ECI technology, Solatron Analytical, гомельское производственное объединение «Измеритель», НПФ «Вольта» и др.) можно отнести:

- большую постоянную времени регулятора;
- трудности, связанные с регистрацией

временных зависимостей тока и потенциала;

- при использовании потенциостатов в релаксационных исследованиях требуется разработка дополнительной аппаратуры (генераторов импульсов тока, программного и синхронизирующего устройств, коммутаторов др.);

- значение потенциала не измеряется прямыми способами.

Исследовательско-технологический электрохимический комплекс ЭХК10012, созданный ООО ИП «Тетран», лишен вышеуказанных недостатков. Комплекс имеет повышенную точность измерений и позволяет получать дополнительную информацию об объекте исследований (скорость изменения потенциалов, точки смены электрохимических реакций и др.).

В настоящее время в РФ и СНГ не выпускаются источники тока, параметры которых даже приблизительно бы соответствовали предлагаемому электрохимическому технологическому комплексу. Наиболее близким аналогом по типу решаемых задач и подходу к конструкции прибора может служить установка «POWERSTAT» фирмы «SYCOPEL Scientific Ltd» (Великобритания), но она не позволяет измерять потенциал электрода в динамическом режиме, что делает невозможным применение ее в технологических процессах.

В табл. 1 приведены данные сравнения с лучшим, на сегодняшний день, исследовательским потенциостатом производства английской фирмы Solatron – «1285-Potentiostat» с усилителем «1290 Power Buster» и самым мощным потенциостатом производства английской фирмы Sycopel Scientific Ltd – «Powerstat».

Таблица 1.

Параметр	1285-Potentiostat	«Powerstat»	Комплекс
Назначение	Научные исследования	Научные исследования	Научные исследования, промышленное использование
Область применения	Исследование электрохимических процессов	Исследование электрохимических процессов в элементах питания, аккумуляторах, процессах анодирования, травления и получения покрытий	Исследование и проведение промышленных процессов во всех областях электрохимических производств
Мощность прибора	± 100 В, ± 1.0 А	± 10 В, ± 100 В, ± 30.0 А	блоки по ± 12 В, ± 100 А, до силы тока ± 1000 А
Измеряемый потенциал	± 5.0 В	± 10.0 В	± 12.0 В
Компенсация IR	авто с прерыванием	ручная	автоматическая
Компенсация заряда двойного слоя	нет	нет	автоматическая
Исследовательский режим	есть	есть	есть
Технологический режим	нет	нет	есть
Внешний компьютер	есть	есть	есть
Работа в составе АСУТП	нет	нет	есть
Подключение дополнительных датчиков, сенсоров	нет	нет	есть
Система внутреннего контроля	нет	нет	есть

В основу технологических процессов, реализуемых с помощью ЭХК10012, положен принцип электролиза с контролируемым потенциалом, что делает возможным осуществление таких процессов, как селективное выделение и разделение металлов из различных концентратов и промпродуктов, содержащих золото, серебро и металлы платиновой группы. Электрохимический комплекс может быть использован при изучении и проведении опытно-технологических экспериментов и в промышленном производстве во всех

электрохимических технологических процессах:

- в расплавах (получение тугоплавких, щелочных и щелочноземельных, редкоземельных и др. металлов, сплавов и покрытий на их основе),
- электролиз водных растворов (электроэкстракция, электрохимическое рафинирование металлов),
- гальванопластика и гальваностегия,
- окислирование, электрополировка и др.,
- электролиз в органических средах (синтез различных органических и

металлоорганических соединений, получение металлов и др.).

Исследования, проводимые с помощью ЭХК10012, позволяют получать новые данные о процессах, происходящих в изучаемой системе, с помощью трехмерного представления поляризационной кривой в координатах потенциал катода-время-плотность тока, которое представляет собой совокупность кривых изменения потенциала после отключения тока. Одно из сечений представляет собой классическую поляризационную кривую, а поверхность – изменение потенциала во времени. Эта поверхность содержит информацию о динамическом изменении потенциала, который может определяться, как диффузией ионов в приэлектродном слое, так и электрохимическими реакциями, которые проходят на поверхности электрода и в объеме электролита. Изменение кривых деполяризации свидетельствует об образовании на электроде нового продукта реакции, т.е. о начале нового электрохимического процесса. Это отражается на

характере трехмерного представления поляризационной кривой – появляются бугристые участки поверхности. Таким образом, трехмерное представление поляризационной кривой позволяет наглядно иллюстрировать изменение потенциала при переходе электрохимической системы от одного стационарного состояния к другому. Такая информация открывает возможность исследователю или технологу более тонко управлять электрохимическими процессами.

Так, сопоставляя области, соответствующие различным процессам, происходящим при анодном растворении гидрированной поверхности палладия (рис. 1 а), можно отметить, что участок растворения палладия в случае гидрированной поверхности характеризуется большей протяженностью, высокая скорость растворения возможна при более высоких значениях токов.

Сказанное подтверждается и значениями исходных потенциалов: +0.06 В для гидрированной и +0.65 В для окисленной поверхности палладия (рис. 1 б).

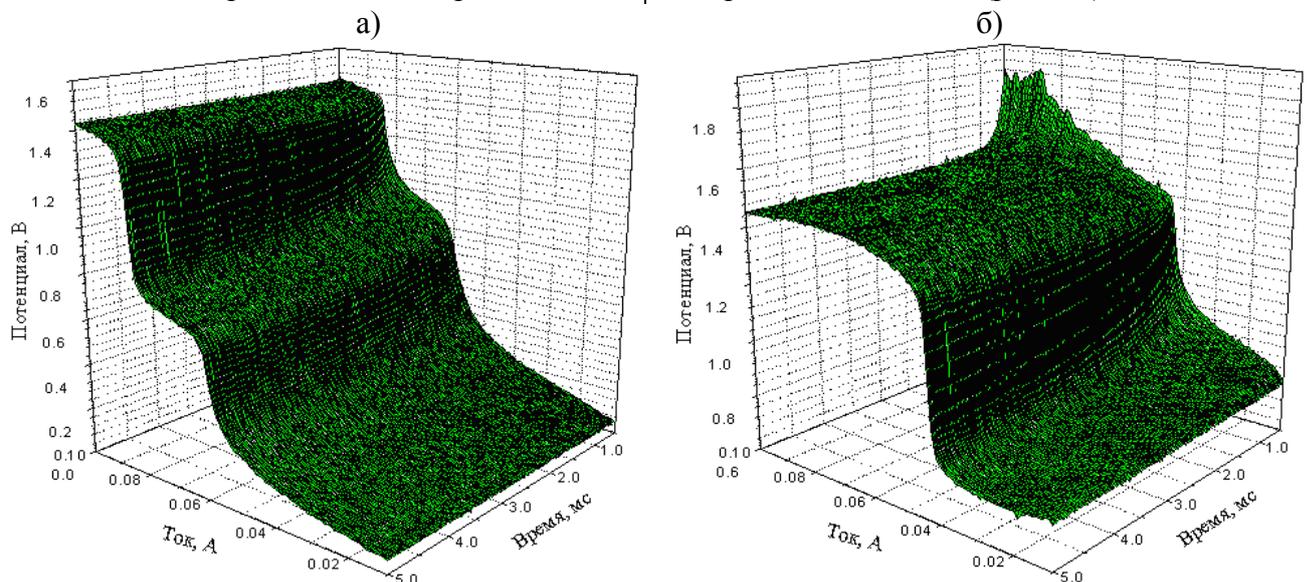


Рис. 1. Трехмерное представление поляризационной кривой анодного растворения гидрированной (а) и окисленной (б) поверхности палладия.

Изучение электрохимического поведения платины, палладия и рения в солянокислых растворах легло в основу технологической схемы переработки Pt-Pd-Re отработанных катализаторов нефтепереработки методом электрохимического гидрохлорирования (рис. 2). Состав катализаторов: платина – 0.23%, рений – 0.19%, палладий – 0.014%.

В основу технологической схемы положена идея о совмещении процессов получения хлора и электрохимического выделения указанных металлов из солянокислых растворов с получением Pt-Pd-Re концентрата. Дальнейшее разделение рения и платиновых металлов (палладия и платины) наиболее легко решается при

помощи электролиза при контролируемом потенциале, так как потенциал выделения рения лежит в области значений $-0.25 \div -0.30$ В, а потенциал выделения платины и палладия - в области $-0.05 \div -0.10$ В. Проведение электролиза при контролируемом потенциале -0.10 В в электролите (10% соляная кислота) при температуре $50 \div 60$ °С обеспечивает получение катодного продукта с содержанием 90 – 98% платиновых металлов, тогда как рений полностью переходит в электролит. Выделение рения из электролита происходит при потенциале -0.3 В, при температуре $50 \div 60$ °С.

Готовой продукцией является концентрат платиновых металлов с

содержанием последних не менее 90-98% (степень извлечения платины – 98.2%, палладия – 98.4%) и порошок металлического рения чистотой 90-98% (степень извлечения рения – 91.2%). По сравнению с существующими методами переработки, приведенными в табл. 2, предложенный способ отличает получение ценных компонентов в виде металлических концентратов с высоким содержанием благородных металлов, минимальное число реагентов, и, как следствие, снижение объемов оборотных растворов и сточных вод, компактная аппаратурно-технологическая схема с минимальным количеством нестандартного оборудования.

Таблица 2.

Материал, вовлекаемый в переработку	Содержание Pd, % (масс.)	Технологическое решение	Лит-ра
1	2	3	4
Катализаторы химического и нефтехимического синтеза	0.3-5.0	1. Плавка в дуговой печи с флюсом и металлом-коллектором.	1-3, 6-7
		2. Хлорирование катализаторов в расплаве хлоридов натрия и калия при температуре 473-973 К с последующим водным выщелачиванием	8
		3. Спекание измельчённого катализатора с содой при температуре 623-673 К с последующим выщелачиванием спека водой или 5% раствором формальдегида или формиата натрия	4-5
		4. Выщелачивание смешанной системой N,N'-диметилформамид (ДМФА)–водная среда в аппарате, реализующем метод многократных кратковременных контактов	13
		5. Электролиз криолитно-глинозёмного расплава с питанием ванны приготовленным катализатором при плотностях тока $1-2$ А/см ²	14
		6. Электролиз в растворе соляной кислоты в присутствии нитрита натрия	15
		7. Выщелачивание кислотами: царской водкой, смесью соляной и азотной кислот, разбавленными соляной и азотной кислотами при температуре кипения, а также разбавленной соляной кислотой в присутствии окислителей, в качестве которых выступают хлор, пероксид водорода и др. с последующей цементацией, сорбцией, экстракцией, осаждением малорастворимых соединений	8, 11, 14, 16-18

Продолжение табл. 2.

1	2	3	4
АПК-2, АП-56	2.0	1. Высокотемпературное хлорирование (900-1100°C) газообразным хлором с переводом платиновых металлов в хлоридовозгоны;	9
		2. Хлорирование газообразным хлором в солянокислом растворе (около 6М) при 80°C с последующей цементацией палладия и платины цинком	10
		3. Термообработка катализаторов с последующим анодным селективным окислением платиноидов на поверхности в слабо подкисленной воде с одновременным выделением драгоценных металлов на катоде	19
ПК-3	1.0	Выщелачивание смесью азотной и соляной кислот (1:3) при температуре 70–80°C.	11
НИИОГАЗ-3Д	0.2	Выщелачивание раствором 0.5-0.6 г-экв/л серной кислоты с получением твердого палладийсодержащего продукта	12
«Kavag»	0.5	Выщелачивание раствором хлорида железа(III) с предварительным обжигом при 900°C	12
ПНСП-0.5	0.5	Выщелачивание 6N раствором соляной кислоты при 90-100°C	12
ПТП-0.5	0.5	Выщелачивание раствором 6N соляной кислоты с добавлением 30% раствора пероксида водорода при 90-95°C	12

Электрохимические процессы с использованием контролируемого потенциала позволяют проводить процессы в условиях их оптимизации, так как такие технологические параметры как скорость подачи электролита, концентрация извлекаемого металла, действительная площадь электродов, кислотность и др. автоматически учитываются при проведении процесса. Подавление побочных реакций за счет точного поддержания потенциала позволяет создавать малоотходные, экологически безопасные, безреагентные технологии. Экономическая целесообразность таких технологий определяется не только

результатами технологического процесса, но и сокращением затрат на эксплуатацию технологии и утилизацию отходящих газов и промстоков.

В настоящее время ООО ИП «Тетран» ведет работы по созданию промышленного образца технологического комплекса, который может эксплуатироваться автономно в условиях реального производства, выполняя в автоматическом режиме технологический процесс, заданный непосредственно на производственном участке или дистанционно по локальной сети технологом цеха, с непрерывным мониторингом и оперативным управлением из единого центра.

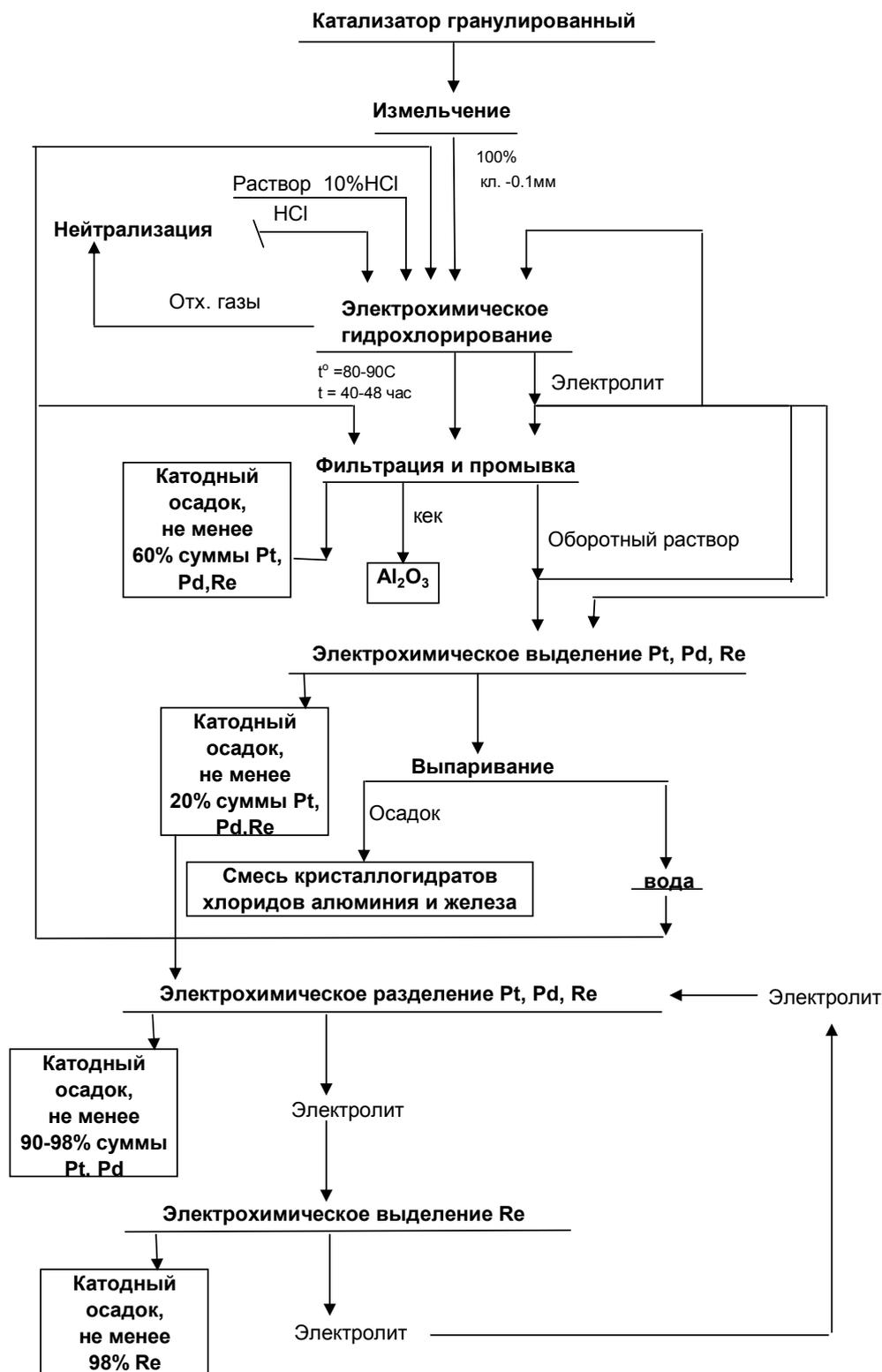


Рис. 1. Технологическая схема переработки Pt-Pd-Re отработанных катализаторов нефтепереработки.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Патент 2494304 Франция, МКИ³ С22В 10/00, 7/00, В01D 11/00. Способ регенерации благородных металлов; опубл. 21.05.82.
2. Патент 2067599 Великобритания, МКИ³ С22В 11/02, 7/00. Извлечение металлов группы платины; опубл. 30.07.81.
3. Патент 4072623 США МКИ³ С22В 11/04. Способ извлечения платиновых металлов из отработанных катализаторов; опубл. 07.02.79.
4. Патент №58-23449 Япония, МКИ³ В01D 11/00. Способ обработки концентратов драгоценных металлов; опубл. 16.05.86.
5. Патент №54-14571 Япония, МКИ³ С22 В 11/06. Способ извлечения платины из каталитических отходов; опубл. 15.06.89.
6. Патент 4072508 США, МКИ³ С22В 11/04. Способ извлечения палладия из отработанных катализаторов; опубл. 07.02.78.
7. Патент 1375444 Великобритания, МКИ³ В01F 23/96. Регенерация дезактивированных катализаторов; опубл. 27.11.74.
8. АС № 827877 СССР, МКИ³ В01F 23/96. Раствор для извлечения палладия из отработанных катализаторов; опубл. 30.07.76.
9. Ивашев, Я. И. //Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. – 1976. – №3. – С. 87-90.
10. Ивашев, Я. И. //Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. – 1976. – №3. – С. 143-145.
11. Дауренбеков М.А. и др. //Известия АН КазССР. – Сер. химическая. – 1972. – №3. – С. 6-9.
12. Спектор О.В. и др. //Цветные металлы. – 1998. – № 7. – С. 37-39.
13. Бухичин Е.П. и др //Изв. ВУЗов. – Цвет. металлургия. – 1999. – № 2. – С. 26-29.
14. Белов С.Ф. и др. //Цветные металлы. – 1997. – № 5. – С. 46-48.
15. Досумов, К. И. //Экотехнологии и ресурсосбережение. –2000. – № 2. – С. 25-31.
16. Извлечение платины и рения из катализатора на основе Al₂O₃ выщелачиванием в неподвижном слое: тезисы докл. XVII Международного Черняевского Совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. – С. 289.
17. Извлечение благородных металлов из отработанных катализаторов на предприятии «Редмет»: тезисы докл. III Международной конференции благородные и редкие металлы БРМ-2000. Донецк, 2000, – С. 141.
18. Переработка отработанных катализаторов с целью извлечения палладия: тез. докл. XVII Международного Черняевского Совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Москва, 2001. – С. 268.
19. А.А. Антонов Метод //Производство драгоценных металлов из лома и отходов. – 2001. – №2. – С. 143-145.

Е.В. Волчкова,
Т.М. Буслаева

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСТРАКЦИОННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОКСИОКСИМАМИ И ИХ СМЕСЯМИ

УДК 546.9

Исследована экстракция Pd(II) и сопутствующих элементов из растворов HCl 5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-2-оксибензофеноноксимом (АБФ) и смесями, содержащими оксиоксими в керосине. Предложена технологическая схема селективного извлечения Pd из растворов HCl с использованием АБФ.

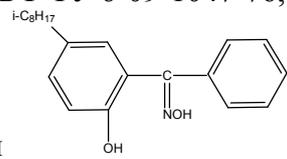
Палладий и палладийсодержащие материалы, благодаря уникальным свойствам, находят широкое применение в различных областях промышленности, в науке и технике. Обеспечение

необходимой потребности в палладию и его соединениях возможно при условии внедрения в производство высокоэффективных технологических процессов получения аффинированного металла. Одним из способов извлечения, концентрирования и разделения близких по свойствам элементов является экстракция. В рамках данной работы для извлечения Pd(II) из растворов сложного солевого состава были выбраны реагенты класса оксиоксимов и смеси на их основе.

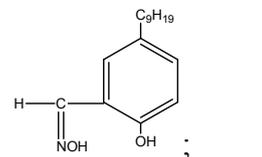
Экстрагентами служили:

три-н-октиламин (ТОА) марки «Registered» (Швейцария), ТБФ ТУ 6-09-1047-76,

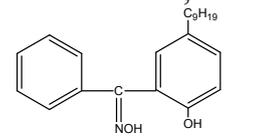
АБФ – 5-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-2-оксибензофеноноксим



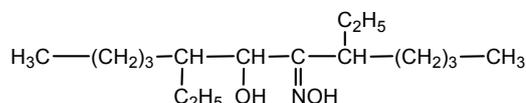
Акорга Р-50– 5-нонил-2-гидроксибензальдоксим



LIX 64N – физическая смесь LIX 65N



и LIX 63



В качестве исходных веществ в работе использовали Na₂[PdCl₄]·3H₂O (ТУ 6-09-05-576-89); K₂[PtCl₆] (ТУ 6-09-05-688-77) – квалификации «чистый»; соединения K₂[OsCl₆], (NH₄)₄[Os₂OCl₁₀]·H₂O, K₂[RuCl₆], K₄[Ru₂OCl₁₀]·H₂O, K₃[RhCl₆] получали по методикам [1].

Опыты по экстракции проводили в градуированных пробирках с пришлифованными пробками при комнатной температуре, перемешивание происходило вручную, соотношение объемов фаз при

экстракции и реэкстракции составляло 1:1.

Анализ водных растворов проводили спектрофотометрическим [2 - 6] и атомно-абсорбционным (на приборе Hitachi 508) методами.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов записывали на спектрофотометре UV-Visible «HELIOS» в области 200-800 нм. ИК спектры поглощения твердых образцов в диапазоне частот 4000-200 см⁻¹ регистрировали на спектрофотометре Specord M 80 и ИК-

Фурье спектрометре Eq.55 фирмы Bruker.

Представлялось целесообразным сопоставить значения D_{Pd} при его экстракции 25%-ным раствором АБФ в керосине и другими N- и P - содержащими реагентами в равных условиях. Полученные данные суммированы в табл. 1.

Предварительными опытами было показано, что постоянные значения коэффициентов распределения Pd(II) (D_{Pd}) при экстракции из солянокислых растворов 10% -ными растворами АБФ в керосине достигаются за 5 - 10 мин, поэтому время контакта фаз выбрано равным 10 мин.

Таблица 1. Данные по экстракции Pd(II) из солянокислых и азотнокислых растворов различными классами экстрагентов (экстрагенты – 25% об. растворы в керосине, $C_{Pd}^{исх}=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Экстрагент Т	Солянокислые растворы				Азотнокислые растворы			
	0.1 М		Выдерж. 2 часа при 75° С		0.1 М		4.0 М	
	$C_{Pd}^{кон}$ водн, мг/л	D_{Pd}						
ТБФ	193.0	0.04	194.0	0.03	-	-	-	-
ТОФО	4.0	49.0	24.0	7.33	не обн.	>1000	6.0	32.33
ГБТА	130.0	0.54	134.0	0.49	5.0	39.0	118.0	0.70
Acorga P 50	27.0	6.41	69.0	1.90	не обн.	>1000	не обн.	>1000
LIX 64 N	не обн.	>1000	не обн.	>1000	не обн.	>1000	3.0	65.67
АБФ	не обн.	>1000						
Д2ЭГФК	2.0	99.0	8.0	24.0	2.0	99.0	2.0	99.0

Как явствует из табл. 1, для оксиоксимов, независимо от их строения (Acorga P-50, LIX 64N, АБФ) наблюдаются наиболее высокие среди рассмотренных экстрагентов значения D_{Pd} (>1000), что свидетельствует об их высокой эффективности. Достаточно высокое извлечение Pd(II) обеспечивают уже 2 -

5% об. растворы оксиоксимов ($D_{Pd} > 10$).

На рис. 1 приведена зависимость степени извлечения Pd(II) ($C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) от концентрации HCl при его экстракции различными экстрагентами, откуда видно, что величина степени извлечения Pd(II) индивидуальными реагентами зависит от кислотности исходного водного раствора.

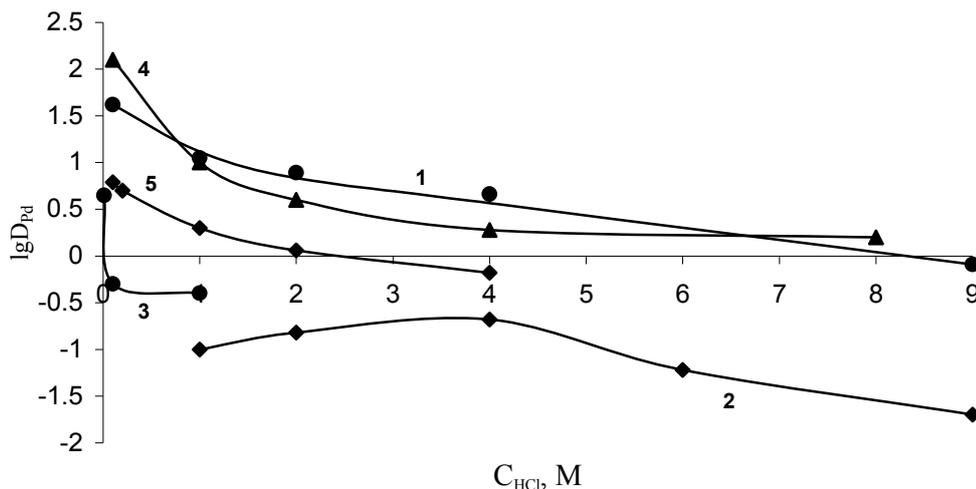


Рис. 1. Влияние кислотности водной фазы на экстракцию Pd(II) ($C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) различными экстрагентами: 1 – 5% ТОА+9% ИОС в гептане; 2 – 5% ТБФ в гептане; 3 – 25 % ГБТА в керосине; 4 – 10% АБФ в керосине; 5 – 15% Acorga P-50 в керосине.

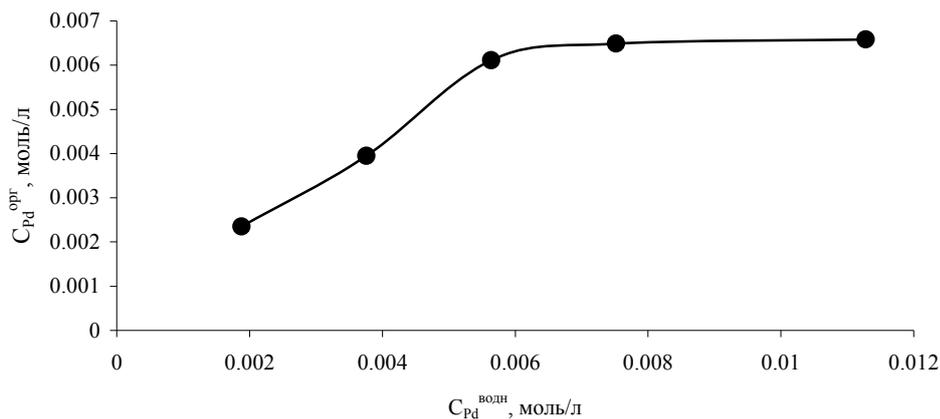


Рис. 2. Изотерма экстракции Pd(II) из 1.0 М HCl 10% - ным (об.) раствором АБФ в керосине.

На рис. 2 изображена изотерма экстракции Pd(II) из 1 М HCl 10%-ным раствором АБФ в керосине. Насыщение экстрагента в выбранных условиях достигается при концентрации Pd в водной фазе 0.7 - 0.8 г/л.

Далее были выполнены опыты по экстракции Pd(II) из растворов смесями на основе оксиоксимов в керосине или гептане следующего состава (концентрации даны в об.%):

10÷15% АБФ + 4÷7 ТАА + 8÷10% ИОС (смесь 1);

10÷15% АБФ + 5÷7% ТБФ (смесь 2);

10÷15% Acorga P-50 + 5÷7% ТОА + 8÷10% ИОС (смесь 3);

10÷15% Acorga P-50 + 8÷10% ГБТА + 8÷10% ИОС (смесь 4).

Опыты показали, что D_{Pd} мало зависит от концентрации HCl (0.5 - 8 М). При этом обеспечивается извлечение Pd до 99.9 %.

Из полученных экспериментальных зависимостей экстракции Pd(II) смесями 1 - 4 от концентрации HCl в исходных растворах (табл. 2) видно, что степень извлечения металла, независимо от концентрации кислоты, остается выше 99%. Этот факт обуславливает целесообразность использования смесей для извлечения Pd(II) из концентрированных по кислоте растворов.

Таблица 2. Экстракция Pd(II) из растворов HCl смесями 1 - 4 ($C_{Pd}^{исх} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

C_{HCl} , М	Смесь 1		Смесь 2		Смесь 3		Смесь 4	
	E, %	D_{Pd}						
0.5	99.7	332.3	99.9	999.0	99.9	999.0	99.8	499.0
1.0	99.4	165.7	≥99.9	1000	99.9	999.0	99.9	999.0
2.0	99.2	124.0	99.5	199.0	98.9	89.9	99.8	499.0
4.0	98.3	57.8	99.3	141.9	99.5	199.0	99.7	332.3
8.0	99.4	165.7	99.3	141.9	99.6	249	99.5	199.0

При выборе состава смеси важно правильно подобрать не только состав смеси, но и концентрации компонентов, входящих в нее. В табл. 3 представлены данные по экстракции Pd(II) из солянокислых растворов смесью 2 в зависимости от концентрации ТБФ в органической фазе.

Как видно из табл. 3, уменьшение содержания ТБФ в смеси 2 от 20% до 5% незначительно сказывается на степени извлечения Pd, и при минимальном содержании ТБФ оно остается выше 99%. Поэтому с точки зрения экономии целесообразно проводить экстракцию смесью, в которой содержание ТБФ равно 5% об.

Таблица 3. Данные по экстракции Pd(II) из растворов HCl в зависимости от концентрации ТБФ в смеси 2*.

Содержание ТБФ в смеси, % об.	Концентрация HCl, М				
	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0
20	99.5/ 99.0	99.0/ 99.9	99.5/ 99.0	99.9/ 99.9	99.9/ 99.9
10	97.0/ 97.5	97.4/ 97.0	96.6/ 97.0	95.6/ 96.0	97.4/ 97.5

* приведены результаты параллельных опытов

Обнаружен синергетный эффект при экстракции Pd(II) смесями 2 и 3. Коэффициент синергетности рассчитывали по формуле:

$$S = \lg(D_{Pd}^{эксп.}/D_{Pd}^{расч.}),$$

где $D_{Pd}^{эксп.}$ и $D_{Pd}^{расч.}$ – полученный экспериментально и рассчитанный (из предположения аддитивности), соответственно, коэффициенты распределения. Рассчитанные коэффициенты синергетности при экстракции из 1 М HCl равны 2.0 (смесь 2) и 1.9 (смесь 3).

Обнаружено, что смеси реагентов обладают высокой (>2 г/л) емкостью по палладию, что следует из представленных на рис. 3 изотерм экстракции. Ни в одной из взятых систем не достигнуто насыщение органической фазы, что очень важно при переработке вторичного сырья, характеризующегося высоким содержанием драгоценного металла. Максимальная емкость по палладию наблюдается при использовании смеси 3.

Исходя из выше приведенных зависимостей степени извлечения Pd(II) в

органическую фазу при экстракции его оксиосолями от концентрации HCl (рис. 1), можно предположить, что возможна реэкстракция ценного компонента из органической фазы в водную достаточно концентрированными (6 - 8 М) растворами HCl. Однако оказалось, что при реэкстракции Pd(II) из органической фазы, полученной при экстракции из раствора 0.1 М HCl 25% -ным АБФ в керосине, 6 М HCl степень извлечения в водную фазу составляет 55.9%. В случае реэкстракции концентрированным раствором аммиака D_{Pd} составил 0.03. Очевидно, таким образом, что количественного перехода Pd(II) в водную фазу не происходит.

Обнаружено, что палладий на >95% реэкстрагируется из органических фаз, полученных в результате экстракции его из 0.1 М HCl 10% -ным АБФ в керосине, 10% -ными водными растворами тиомочевин и тиоцианата аммония. При этом в процессе реэкстракции происходит образование комплексов состава $[Pd(Thio)_4]^{2+}$ и $[Pd(SCN)_4]^{2-}$, соответственно [7].

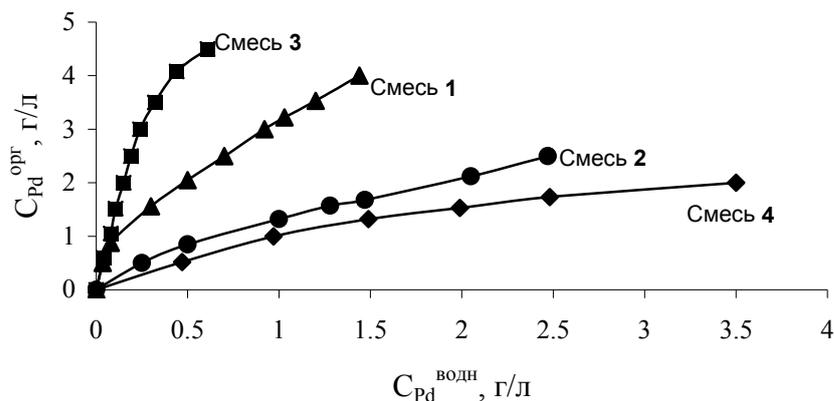


Рис. 3. Изотермы экстракции Pd(II) из HCl растворов смесями экстрагентов.

Раствор 6 М HCl практически нацело реэкстрагирует Pd(II) из органической фазы, полученной при экстракции смесью 4. Степень реэкстракции палладия из органических фаз, образующихся при

экстракции смесями 2 и 3, 6 М HCl составляет: 30% для смеси 2 и 60% - для смеси 3. Для смеси 1 вне зависимости от концентрации HCl как реэкстрагента переход палладия в водную фазу не

наблюдается (извлечение Pd(II) < 5%). 5 – 10% - ными водными растворами Thio Pd(II) рекстрагируется практически нацело из органических фаз, полученных экстракцией смесями 1 и 3.

С целью изучения процессов комплексообразования Pd(II) с АБФ и смесью 3 были рассмотрены ИК спектры экстрагентов и органических фаз, полученных насыщением или 20% - ного раствора АБФ, или смеси 3 в гептане раствором Pd(II) в форме $[PdCl_4]^{2-}$ в 1 М HCl. На рис. 4 приведен ИК спектр экстрагента АБФ в гептане и полученного экстракта. Как видно из спектра, полоса при 1680 см^{-1} , отнесенная в соответствии с литературными данными [9-11] к колебаниям $\nu(CN)$ в экстрагенте (АБФ), в ИК спектре экстракта сдвигается в длинноволновую область на 50 см^{-1} , что свидетельствует о координации лиганда через атом азота. Смещение $\nu(NOH)$ от 1170 см^{-1} до 1140 см^{-1} в экстракте в длинноволновую область является следствием уменьшения прочности связи

N–OH в результате комплексообразования. На образование хелата указывает наличие в длинноволновых ИК спектрах полос при 271 и 365 см^{-1} , отнесенных к колебаниям Pd – O и Pd – N, соответственно [10, 12].

Аналогичные изменения наблюдаются в ИК спектре поглощения экстракта Pd(II), образованного смесью 3 (рис. 5): полоса $\nu(CN)$ незначительно сдвигается в низкочастотную область (для экстрагента она лежит при 1630 см^{-1} , для экстракта – при 1624 см^{-1}). В длинноволновой области проявляются колебания связей Pd–O ($252 - 308\text{ см}^{-1}$) и Pd–N (396 см^{-1}). Ввиду высокой интенсивности полос валентных колебаний гидроксогруппы $\nu(OH)$ молекулы Acorga P-50 в области $3400-3100\text{ см}^{-1}$ идентифицировать полосу валентных колебаний NH-группы ($\nu(NH)$), вовлеченной в образование внутримолекулярной водородной связи, не удалось. Известно [12], что для индивидуального комплекса $(TOAH)_2[PdCl_4]$ она лежит при 3000 см^{-1} .

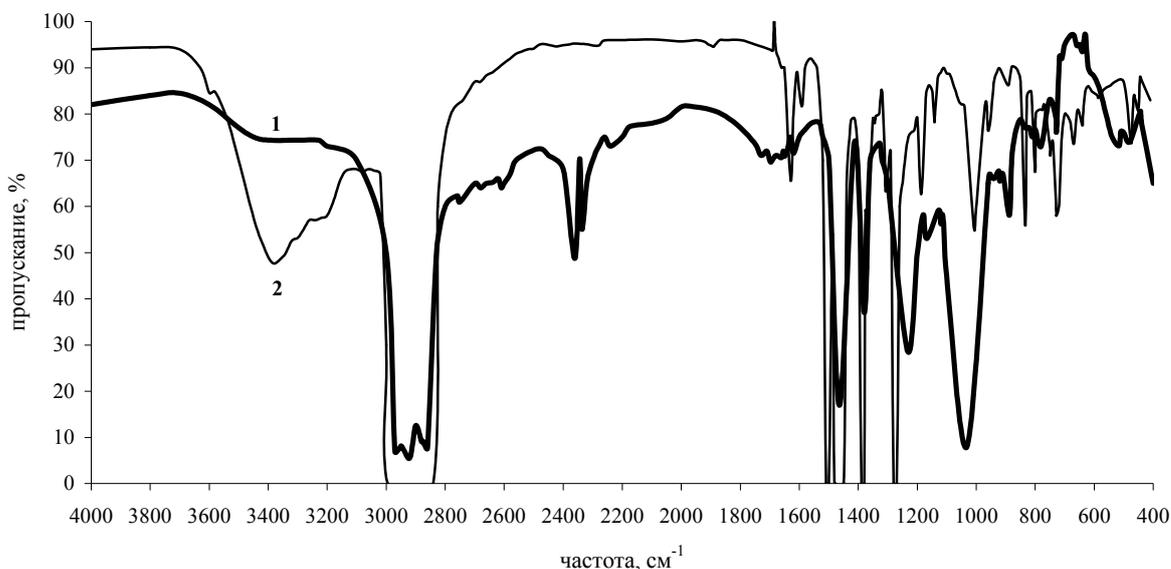
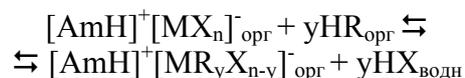


Рис. 4. ИК спектры растворов АБФ (1) и экстракта палладия(II) (2).

Полоса поглощения в ЭСП экстракта при 476 нм отвечает d-d - переходу для комплекса $[PdCl_4]^{2-}$.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно с достаточной степенью достоверности полагать, что синергизм экстракции выбранной смесью обусловлен замещением в экстрагируемом комплексе неорганического лиганда органическим (молекулой оксиосима) с последующей экстракцией вновь образованного

комплекса солью амина и описывается в общем виде уравнением:



где $[AmH]^+$ - органический катион; HR – катионообменный экстрагент; X – анион минеральной кислоты.

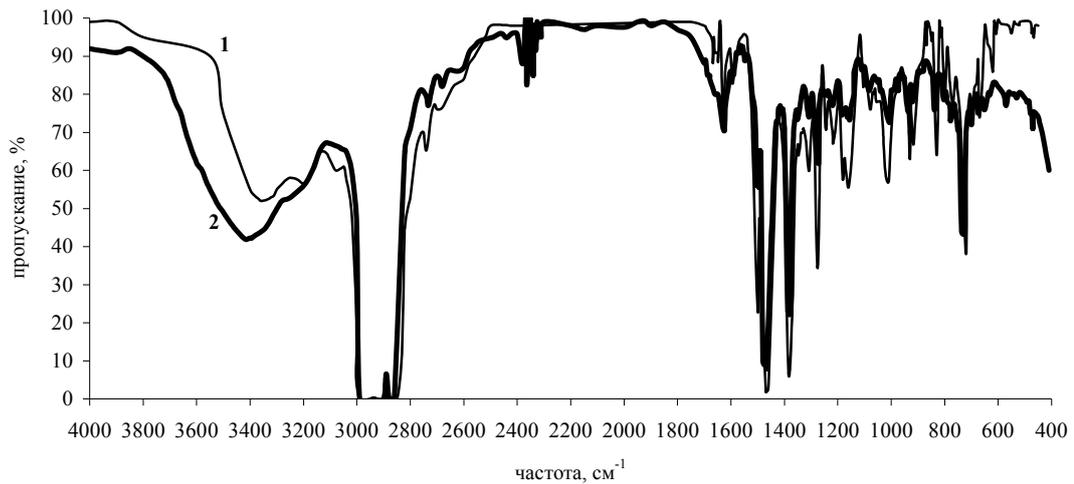


Рис. 5. ИК спектры растворов смеси 3 (1) и экстракта палладия(II) (2).

Применение экстракционного метода для извлечения Pd(II) в технологии требует знания поведения сопутствующих ему элементов. Нередко в технологических растворах, образующихся при переработке вторичного сырья, наряду с Pd(II), присутствуют комплексы и других платиновых металлов.

Исследование экстракции хлорокомплексов Pt(IV), Os(IV), Ru(IV) и Rh(III) из индивидуальных солянокислых растворов 25% об. растворами АБФ в керосине в интервале кислотности 0.1 - 4.0 М HCl показали, что D_{Pt} , D_{Os} , D_{Ru} равны 0.01-0.001 и $D_{Rh} < 0.001$.

Из 0.1 М HCl Pd(II) в присутствии Pt(IV) и Rh(III) ($C_{Pd}^{исх}=0.2$ г/л; $C_{Pt}^{исх}=0.08$ г/л; $C_{Rh}^{исх}=0.02$ г/л) экстрагируется 10% - ным раствором АБФ в керосине фактически количественно ($D_{Pd} > 1000$), независимо от содержания Pt и Rh в исходном растворе.

Найдено, что Rh(III) из раствора практически не извлекается ($D_{Rh} < 0.001$), Pt(IV) извлекается с коэффициентом распределения равным 0.23. Следовательно, отделение Pt(IV) от Pd(II) следует вести в процессе реэкстракции. Исследование экстрактов, содержащих совместно с Pd(II) Pt(IV), показали, что платина 10% - ным водным раствором Thio не реэкстрагируется.

Изучена экстракция Pd(II) из 0.1 М HCl 10% - ным АБФ в керосине в присутствии хлоридов Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(II) и (III). Концентрация Pd во всех опытах составляла 0.2 г/л, прочих

металлов – 1 г/л. Согласно проведенным экспериментам, оказалось, что ни один из взятых металлов не экстрагируется АБФ, за исключением меди ($D_{Cu}=0.75$) [8]. Поэтому была исследована реэкстракция Pd(II) и Cu(II) при их совместном присутствии из органических фаз, полученных в результате экстракции модельных растворов 10% - ными водными растворами Thio и NH_4SCN . Найдено, что Pd(II) реэкстрагируется в водную фазу за одну стадию на 95.6% - Thio, или на 91.0% - 5% - ным раствором NH_4SCN . Однако одновременно происходит извлечение Cu(II) в водную фазу: 25.6% - Thio; 8.4% - 5% NH_4SCN . В то же время экспериментально подобраны условия полного отделения меди, заключающиеся в двухкратной промывке органической фазы перед реэкстракцией 2 М H_2SO_4 .

На рис. 5 изображена предложенная нами принципиальная технологическая схема выделения Pd(II) из солянокислых растворов сложного солевого состава.

Экстракцию проводили из модельного раствора, содержащего: Pd(II) 0.2 г/л; Pt(IV) 0.08 г/л; Rh(III) 0.02 г/л; и Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(III) и (II) с концентрациями 1.0 г/л в 0.1 М HCl. Так как реэкстракция Pd(II) 10%- ным раствором Thio из полученного экстракта происходит за одну стадию на 95.9%, то реэкстракцию желательно вести в 2 - 3 ступени.

Схема обеспечивает получение палладиевого порошка чистотой 99.9% при извлечении 99.7%.

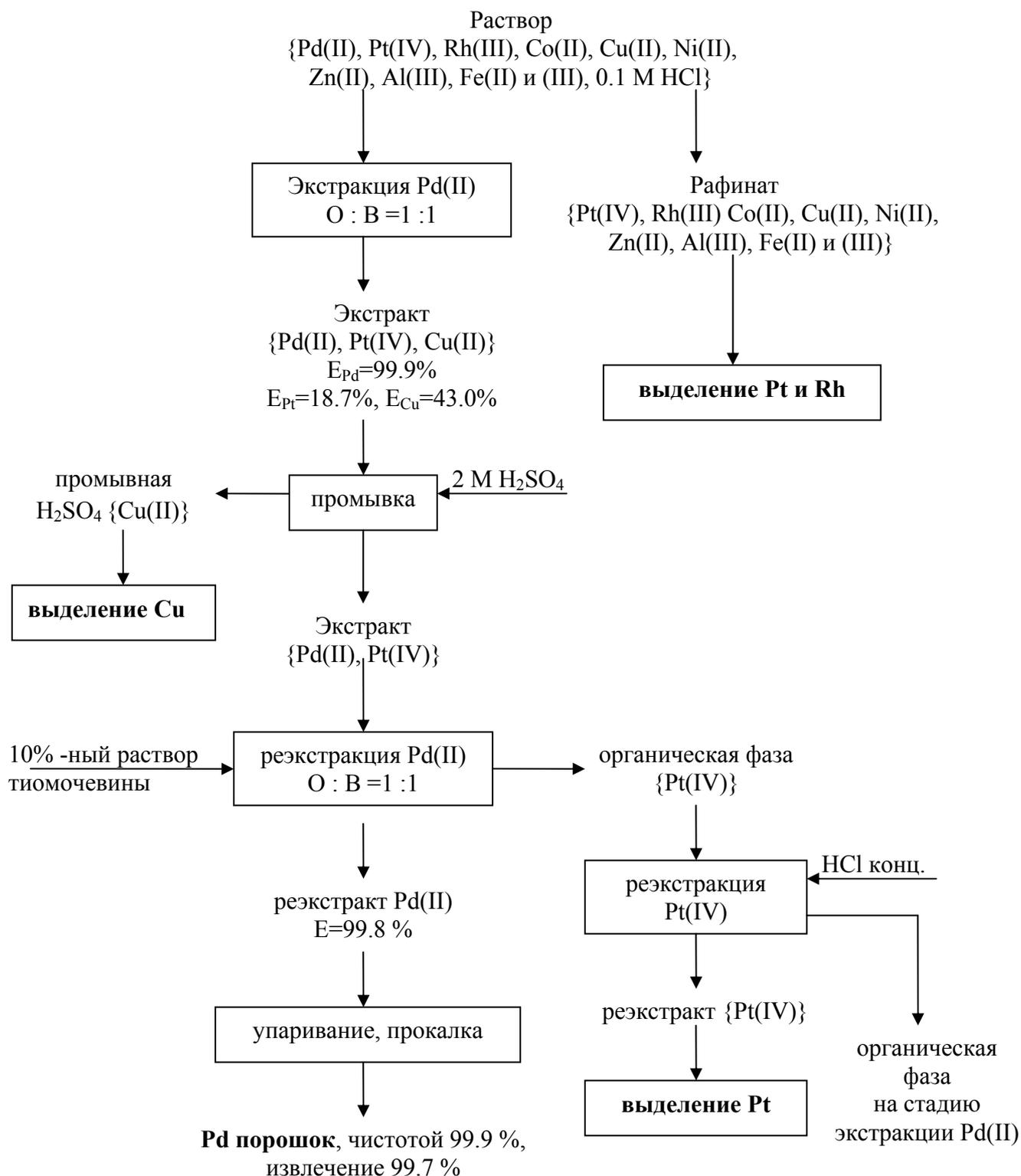


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема получения палладия.

Выводы

1. Обнаружен синергетный эффект при использовании смеси 2 (оксиосим и анионообменный экстрагент ТОА) и смеси 3 (оксиосим и нейтральный экстрагент ТБФ): коэффициенты синергетности при

экстракции Pd(II) из 1 М HCl равны 1.9 и 2.0, соответственно. Показано, что D_{Pd} при использовании смесей мало зависит от концентрации HCl и HNO_3 , при этом обеспечивается высокое извлечение ($D_{Pd}=22 \div 1000$). Предложен механизм

экстракции Pd(II) смесью 3, заключающийся в замещении в экстрагируемом комплексе неорганических лигандов на молекулы оксиосима (Acorga) с последующим извлечением в органическую фазу комплексов состава (ТOАН)[PdX_n-yR_y], где R – Acorga, X – ацидолиганд.

2. Найдено, что из раствора 0.1 М HCl, содержащего хлориды Ni(II), Co(II), Zn(II), Al(III), Cu(II), Fe(II) и (III), а также Pt(IV) и Rh(III) 10% АБФ в керосине ни один из взятых металлов, кроме Cu ($D_{Cu}=0.75$) и Pt

($D_{Pt}= 0.23$) не экстрагируется. За одну ступень экстракции Pd(II) извлекается из растворов сложного солевого состава более чем на 99.9%; за одну стадию реэкстракции 10% -ным раствором Thio в водную фазу извлекается 95.6% Pd(II), при этом Pt(IV) не реэкстрагируется. Отделение Pd от Cu происходит на стадии промывки экстракта H₂SO₄.

3. Предложена принципиальная технологическая схема извлечения Pd(II) из солянокислых растворов с использованием АБФ в качестве экстрагента.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник /Отв. ред. И. И. Черняев. – М.: Наука, 1964. – 339 с.
2. Гинзбург С.И. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы – М.: Наука, 1972. – 612 с.
3. Подчайнова В. Н. //Журн. аналит. химии. – 1958. – Т. 13, № 5. – С. 533 - 537.
4. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. – М.: Metallurgizdat, 1953. – 832 с.
5. Бабко А. К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. – М.: Высшая школа, 1968. – 495 с.
6. Nielsch, W. // Mikrochim. acta. – 1954. – № 5. – S. 532 - 538.
7. Воробьев-Десятовский Н. В. //Координационная химия. – 1985. – Т. 11, № 10. – С. 1299 - 1328.
8. Травкин В. Ф. Экстракционные методы извлечения меди из растворов. – Алма-Ата: МП «Ракурс», 1992. – 131 с.
9. Буслаева Т. М. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1994. – № 1. – С. 10 - 14.
10. Lalia-Kantouri M. //Z. anorg. allg. chem. – 1997. – В. 623. – S. 1983 - 1990.
11. Кубасов В. Л. //Цветные металлы. – 1996. – №11. – С. 19 – 21.
12. Синицын Н. М. //Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 10. – С. 2543 - 2547.

*Е.А. Майничева,
 **О.А. Герасько,
 *В.П. Федин
 *Новосибирский
 государственный университет
 **Институт неорганической
 химии им. А.В. Николаева СО РАН

ПОЛИЯДЕРНЫЕ АКВАКОМПЛЕКСЫ ГАЛЛИЯ(III) И ИНДИЯ(III) – СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ АДДУКТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМ КАВИТАНДОМ КУКУРБИТ[6]УРИЛОМ

УДК 546.681+546.682+541.49+548.73

Полиядерные аквакомплексы галлия и индия выделены в виде супрамолекулярных аддуктов с кукурбит[6]урилом (СВ[6], C₃₆H₃₆N₂₄O₁₂), образованных за счет системы водородных связей между атомами кислорода карбонильных групп порталов СВ[6] и аквалигандами поликатионов.

В водных растворах при pH < 2 Ga³⁺ и In³⁺ присутствует в виде гидратированных гексааквакатионов. Увеличение pH приводит к отрыву H⁺ от координированных молекул воды катиона [M(H₂O)₆]³⁺ и полимеризации акваионов через мостиковые гидроксо-лиганды. Гидролиз растворов Ga(III) при соотношении M/ОН равном 1:2.5 приводит к образованию геля, а 1:3 – к выпадению аморфного осадка GaO(OH) [1, 2]. Однако до сих пор мало что известно о строении промежуточных соединений, образующихся в процессе полимеризации.

Наличие в водных растворах полиядерных аквакомплексов Ga³⁺ и In³⁺ установлено посредством многочисленных потенциометрических, кинетических и спектральных исследований процесса образования аквагидроксокомплексов [3]. Однако кинетическая лабильность комплексов, высокие скорости реакций лигандного обмена делают затруднительным выделение их из растворов в твердую фазу.

Основываясь на близости ионных радиусов Al³⁺ и Ga³⁺ (0.54 и 0.62 Å [4], соответственно) и похожих кристаллических структурах их оксидов и гидроксидов, можно было предположить, что промежуточные продукты гидролиза галлия и алюминия будут иметь сходство. Однако, все попытки провести

кристаллизацию любого из полиядерных аквакомплексов галлия в условиях, аналогичных для синтеза комплексов алюминия, потерпели неудачу [5].

Исследования водных растворов Ga³⁺ методом ЯМР ⁷¹Ga позволяют сделать некоторые предположения о строении полиядерных комплексов. В спектрах ЯМР ⁷¹Ga раствора GaCl₃ при соотношении ОН/Ga = 1.5:1 (pH = 3-4) имеется широкий сигнал с δ = 171.6 м. д. [5], который можно отнести к тетраэдрическому окружению атома галлия в

$[Ga_{12}(GaO_4)(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, аналогичного алюминиевому комплексу со структурой ε-кеггиновского изомера $[\epsilon-Al_{12}(AlO_4)(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (ε-Al₁₃), в котором центральный тетраэдр AlO₄ соединен через вершины с 12 связанными ребрами октаэдрами AlO₆ [6, 7]. Однако авторы не исключают, что этот сигнал появляется из-за присутствия другого полиядерного аквакомплекса, в котором имеются тетраэдры GaO₄.

При гидролизе смеси Al(III) и Ga(III) водных растворов (ОН/(Ga+12Al) = 2.25:1), по данным ЯМР ⁷¹Ga спектроскопии, образуется только соединение с соотношением металлов GaAl₁₂ [8]. Полагают, что образующийся комплекс имеет структуру ε-кеггиновского типа, в котором атом галлия занимает центральную позицию с тетраэдрическим окружением. По данным РФА порошковая дифрактограмма селенатной соли GaAl₁₂ изоструктурна дифрактограмме селенатной соли ε-Al₁₃ [9]. К сожалению, монокристаллы GaAl₁₂ пока получить не удалось.

Единственным структурно охарактеризованным полиядерным аквакомплексом галлия

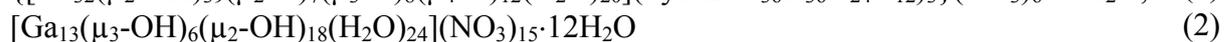
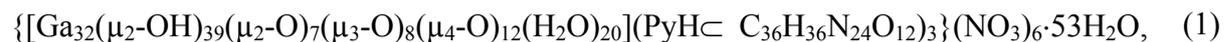
является недавно полученное соединение $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15}$ [10], которое было синтезировано с использованием необычного подхода к выделению полиядерных аквакомплексов: использование простой органической реакции для выделения неорганического вещества. Кристаллы комплекса были получены при медленном упаривании раствора нитрата галлия в метаноле, при добавлении нитрозобензола. Нитрат галлия используется в качестве источника NO_3^- для окисления нитрозобензола в нитробензол. В структуре поликатиона $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ все атомы металла имеют октаэдрическое окружение.

Изучение процессов гидролиза солей индия в литературе представлено небольшим количеством работ. Структурно охарактеризованных полиядерных аквакомплексов индия на настоящий момент неизвестно. Гидролиз концентрированного водного раствора In(III) изучен посредством потенциометрического титрования, исследования подтвердили наличие таких мономерных катионов как InOH^{2+} , In(OH)_2^+ и полимерных катионов с общей формулой $\text{In}_p(\text{OH})_p^{2p+}$ [2, 11]. По данным изучения равновесий и кривых титрования был сделан вывод, что значение p равно

четырем. По данным LAXS и XRD исследований, при гидролизе 4-5 М водных растворов нитрата индия доминантной формой является $[\text{In}_4(\text{OH})_6(\text{OH}_2)_{12}]^{6+}$, имеющая адамантаноподобную структуру [1]. Такой вывод был сделан из сравнения с данными рентгеноструктурного анализа для комплекса индия с трехдентатным органическим лигандом 1,4,7-триазиоциклононаном, который имеет $[\text{In}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ ядро [12].

Таким образом, для полиядерных аквакомплексов галлия в литературе известен только один структурно охарактеризованный пример – тринадцатиядерный аквакомплекс, в нем атомы галлия имеют только октаэдрическое окружение. Для индия структурно охарактеризованных аквакомплексов нет.

В настоящей работе сообщается о новом супрамолекулярном подходе к выделению из водных растворов полиядерных аквакомплексов галлия и индия. Тридцатидвухядерный и тринадцатиядерный аквакомплексы галлия и биядерный аквакомплекс индия получены в реакциях с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом. В виде супрамолекулярного соединения с кукурбит[6]урилом выделен также моноядерный аквакомплекс галлия. По данным РСА, соединения имеют состав:



Результаты и обсуждение

По форме молекула кукурбит[6]урила [13] (CB[6]) напоминает бочку (рис. 1).

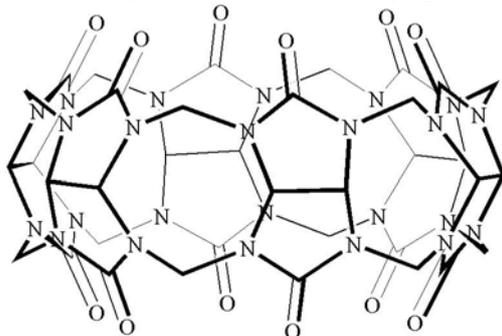


Рис. 1. Структурная формула органического макроциклического кавитанда кукурбит[6]урила (CB[6]= $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12}$).

И, благодаря наличию расположенных по ее краям поляризованных карбонильных групп (порталов), способна образовывать комплексы с рядом оксофильных металлов, выступая в качестве полидентатного лиганда, а также образовывать водородные связи с моно- и полиядерными аквакомплексами различных металлов [14-16].

Полиядерные катионные аквакомплексы металлов, как правило, высокозаряжены, и координированные к металлу молекулы воды в них обладают достаточно сильными кислотными свойствами, что способствует образованию водородных связей с атомами

кислорода карбонильных групп кукурбит[6]урилла, а достаточно крупные размеры полиядерных аквакомплексов позволяют за счет большой поверхности контакта создавать развитую систему водородных связей.

В данной работе проведены серии экспериментов, в которых к водным растворам нитратов металлов и кукурбит[6]урилла для увеличения основности среды и полимеризации акваионов добавлялось различное количество пиридина, аммиака,

гидроксидов калия или натрия, при этом значение pH полученных растворов изменялось от 1.0 до 2.5.

При pH > 2.5 во всех случаях выпадал аморфный осадок гидроксида соответствующего металла. Показано, что при определенном значении pH и соотношении реагентов из раствора могут быть выделены супрамолекулярные аддукты полиядерных аквакомплексов обсуждаемых металлов с кукурбит[6]урилом.

Супрамолекулярные аддукты аквакомплексов галлия с кукурбит[6]урилом $\{[Ga_{32}(\mu_2-OH)_{39}(\mu_2-O)_7(\mu_3-O)_8(\mu_4-O)_{12}(H_2O)_{20}](PyH\equiv C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})_3\}(NO_3)_6 \cdot 53H_2O$ (1)

Супрамолекулярные аддукты полиядерных аквакомплексов галлия с СВ [6] удалось получить только при проведении экспериментов в присутствии пиридина.

Добавление пиридина к водному раствору нитрата галлия и

кукурбит[6]урилла (pH = 1.8) и последующее упаривание раствора привело к получению супрамолекулярного соединения кукурбитурилла с полиядерным аквакомплексом галлия, содержащим 32 атома металла.

$\{[Ga_{32}(\mu_2-OH)_{39}(\mu_2-O)_7(\mu_3-O)_8(\mu_4-O)_{12}(H_2O)_{20}]$

$(PyH\equiv C_{36}H_{36}N_{24}O_{12})_3\}(NO_3)_6 \cdot 53H_2O$ (рис. 2).

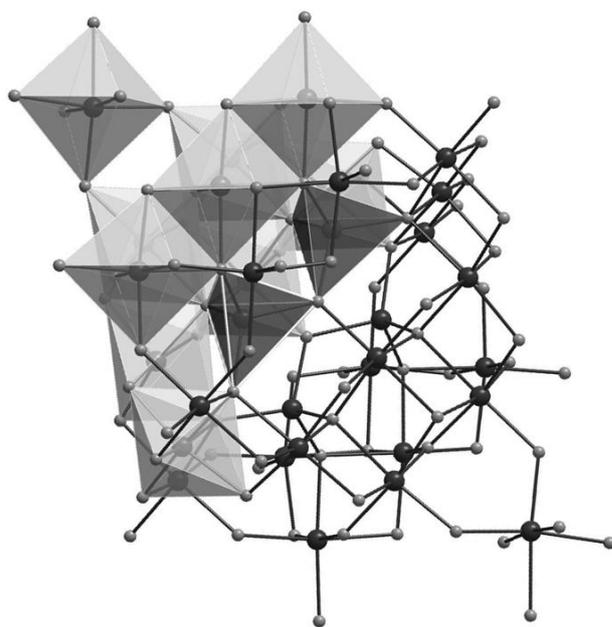


Рис. 2. Строение 32-ядерного оксо/гидроксо аквакомплекса галлия
 $\{[Ga_{32}(\mu_2-OH)_{39}(\mu_2-O)_7(\mu_3-O)_8(\mu_4-O)_{12}(H_2O)_{20}]^{+4}$.

Такой уникальный наноразмерный аквакомплекс (~ 2 нм) получен и структурно охарактеризован впервые. Катион имеет следующее строение: в центре расположены 4 попарно связанные атомом кислорода тетраэдра GaO_4 ,

которые окружены 28 октаэдрами GaO_6 . По данным ЯМР ^{71}Ga полагают, что при гидролизе водных растворов солей галлия образуются тринадцатиядерные поликатионы, изоструктурные $\epsilon-Al_{13}$ кеггиновского типа [1, 2], однако, выделить и структурно охарактеризовать $\epsilon-Ga_{13}$ до сих пор не удалось. На рис. 3 показано сравнение $\epsilon-[Al_{12}(AlO_4)(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ с фрагментом структуры Ga_{32} в 1. Видно, что структура аквакомплекса галлия аналогична аквакомплексу алюминия, но в структуре комплекса галлия имеются попарно связанные через вершину тетраэдры. Такое же связывание тетраэдров через вершины наблюдается в структуре оксида галлия β - формы, где тетраэдры и октаэдры располагаются цепочками, чередуясь друг с другом.

На рис. 4 аналогичные структурные фрагменты 32-ядерного аквакомплекса галлия и полимерного оксида галлия, состоящие из четырех попарно связанных тетраэдров и 10 связанных ребрами октаэдров, выделены полиэдрами. Таким образом, строение Ga_{32} можно рассматривать как один из возможных

путей агрегации фрагментов $\varepsilon\text{-Ga}_{13}$ на ранних стадиях гидролиза.

В кристалле 32-ядерные аквакомплексы чередуются с молекулами кукурбит[6]урилы, связываясь с ними за счет системы

водородных связей между карбонильными группами кукурбит[6]урилы и гидроксо- и аква- лигандами поликатиона ($\text{O}\dots\text{O} - 2.699 \text{ \AA}$). Пиридиний катион расположен в полости кукурбит[6]урилы (рис. 5).

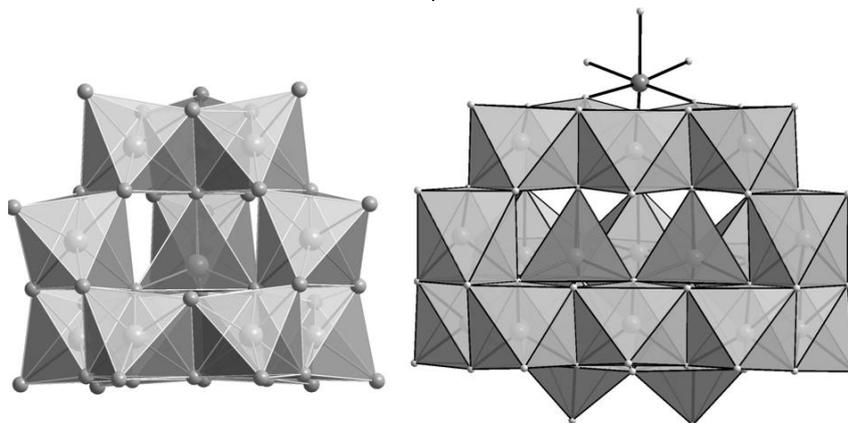


Рис. 3. Сравнение $[\text{Al}_{12}(\text{AlO}_4)(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{+7}$ слева с фрагментом структуры Ga_{32} справа.

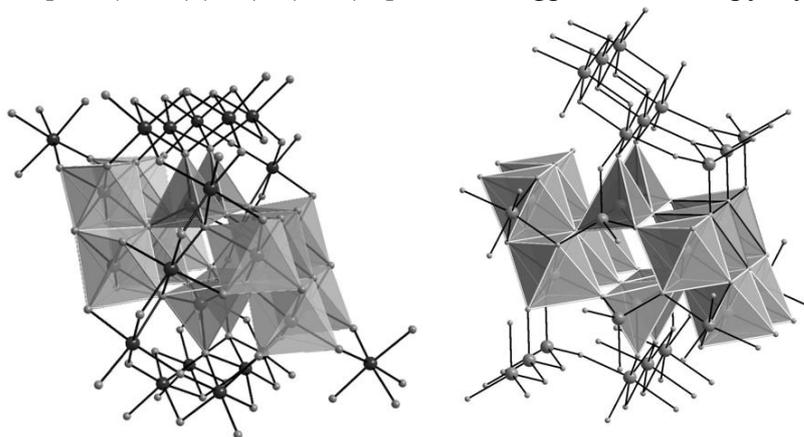


Рис. 4. Сравнение структуры $[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}]^{3+}$ (слева) и фрагмента структуры оксида галлия β -формы (справа).

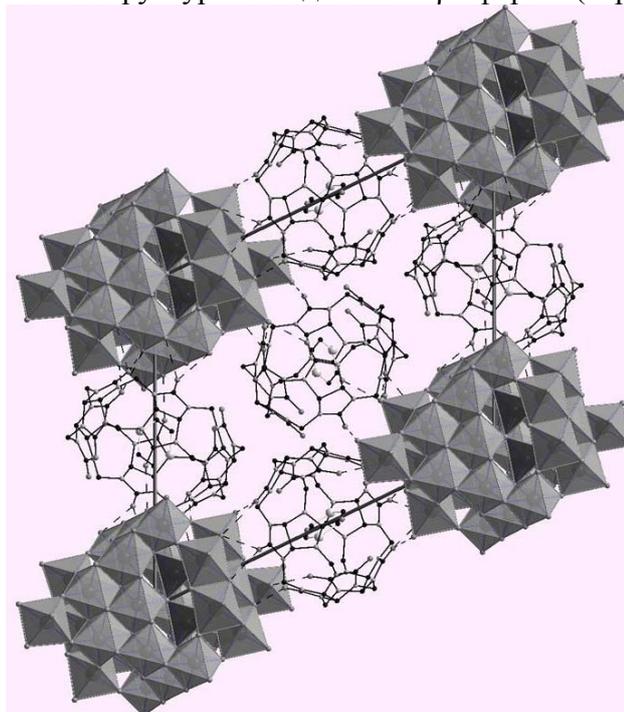


Рис. 5. Упаковка $\{[\text{Ga}_{32}(\mu_2\text{-OH})_{39}(\mu_2\text{-O})_7(\mu_3\text{-O})_8(\mu_4\text{-O})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{20}](\text{PyH}\text{C}-\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_3\}(\text{NO}_3)_6 \cdot 53\text{H}_2\text{O}$. Штриховые линии – водородные связи. Пиридиний катион располагается в полости кавитанда.
 $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2)

После выделения супрамолекулярного соединения **1** маточный раствор выдерживался в течение месяца в закрытой колбе. Небольшое количество выпавших бесцветных кристаллов кубической формы было отфильтровано и высушено на воздухе.

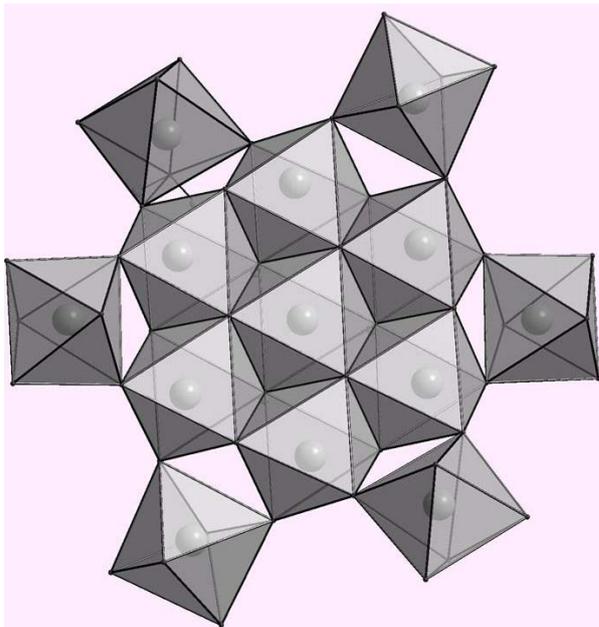


Рис. 6. Строение тринадцатиядерного аквагидроксикомплекса $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$.

По данным РСА, соединение имеет состав $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{NO}_3)_{15} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (2) (рис. 6).

Роль кукурбит[6]урилла в формировании **2** до конца не выяснена. Попытки закристаллизовать **2** без кукурбит[6]урилла, меняя концентрацию соли металла и пиридина, температуру и pH, потерпели неудачу.

Одновременно с нами в 2005 году катион аналогичного строения $[\text{Ga}_{13}(\mu_3\text{-OH})_6(\mu_2\text{-OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ был получен с использованием реакции окисления нитрозобензола в нитробензол [10].

Все атомы галлия в катионе Ga_{13} имеют октаэдрическое окружение (рис. 2). Семь из них лежат в одной плоскости (Ga_7) и соединены между собой ребрами (структура Андерсона), другие шесть расположены на периферии и присоединены к Ga_7 вершинами.

Катион Ga_{13} изоструктурен катиону Al_{13} , полученному ранее Зихером и др., в комплексе $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\text{Cl}_{15} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [17]. Увеличение средних расстояний $\text{Ga}-\text{OH}$ и $\text{Ga}-\text{OH}_2$ по сравнению с комплексом алюминия ($\text{Al}-\text{OH}$ и $\text{Al}-\text{OH}_2$ составляют 1.88 и 1.92 Å) соответствует увеличению ионного радиуса галлия.



Добавление пиридина к водному раствору нитрата галлия играет большую роль: даже небольшое увеличение pH раствора после его добавления приводит к образованию полядерных аквакомплексов. Проведение эксперимента в тех же условиях, но без пиридина приводит к формированию супрамолекулярного аддукта моноядерного аквакомплекса галлия с кукурбит[6]урилом следующего состава $\{[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})\}(\text{NO}_3)_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (3).

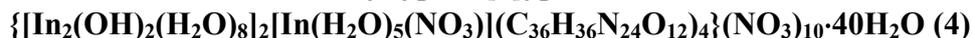
По данным рентгеноструктурного анализа, атом галлия в катионе $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ имеет октаэдрическое окружение. Координированные к металлу молекулы воды связаны водородными связями с атомами кислорода порталов кукурбит[6]урилла, что приводит к

образованию структуры цепочечного типа.

Таким образом, проведенное исследование показало, что из водного раствора нитрата галлия и кукурбит[6]урилла при добавлении пиридина можно выделить 32- и 13-ядерные аквакомплексы галлия. Их структуры могут быть рассмотрены как два разных типа полядерных аквакомплексов, формирующихся в водном растворе: структура подобная ε-кеггиновскому изомеру – агрегация октаэдров MO_6 вокруг центральных тетраэдров MO_4 и структура Андерсоновского типа – агрегация только октаэдров MO_6 . Следовательно, формирование полядерных аквакомплексов галлия, как и для алюминия, происходит по двум путям: вокруг

тетраэдрического и октаэдрического | центров.

Супрамолекулярный аддукт биядерного аквакомплекса индия с кукурбит[6]урилом



Проведение реакций нитрата индия и кукурбит[6]урила в условиях, аналогичных описанным выше для галлия, не привело к выделению кристаллических соединений. Только в результате пятичасового термостатирования при 120°C 2 мл 0.5 М водного раствора нитрата индия (0.391 г, 1 ммоль), кукурбит[6]урила (0.009 г, 0.008 ммоль) и 0.2 М водного раствора аммиака (0.831 г, 0.049 ммоль) в запаянной ампуле были получены бесцветные кристаллы соединения (4). По данным РСА, комплекс 4 представляет собой супрамолекулярное соединение биядерного аквакомплекса индия с кукурбит[6]урилом. К сожалению, структуру комплекса удалось решить только до $R_1 \sim 20\%$. Биядерный аквакомплекс индия $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ выделен в твердую фазу впервые. В отличие от полученного нами ранее биядерного аквакомплекса алюминия в $\{[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8](\text{Pu}-\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_2\}(\text{NO}_3)_4 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [19] атомы металла в 4 имеют сильно искаженное октаэдрическое окружение.

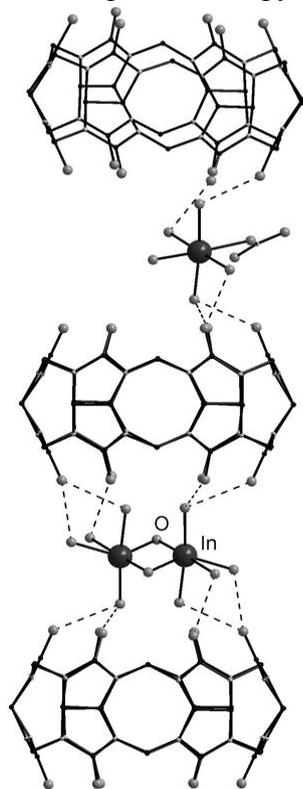


Рис. 7. Фрагмент супрамолекулярной цепи в структуре $\{[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_2[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO}_3)](\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{N}_{24}\text{O}_{12})_4\}(\text{NO}_3)_{10} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$. Штриховые линии – водородные связи.

Атомы индия связаны друг с другом двумя мостиковыми гидроксо-группами, каждый атом металла координирован дополнительно четырьмя молекулами воды. Биядерный аквакомплекс в 4 связан с двумя молекулами кукурбит[6]урила за счет водородных связей между тремя аквалигандами поликатиона и четырьмя атомами кислорода карбонильных групп каждого портала СВ[6] (рис. 7). Объединяясь посредством водородных связей, моно- и биядерные аквакомплексы и молекулы кукурбит[6]урила в кристалле 4 выстраиваются в цепи.

Выводы

1. Изучены реакции аквакомплексов Ga^{3+} , In^{3+} с кукурбит[6]урилом при различных значениях pH и температуры. Показана возможность использования кукурбит[6]урила для выделения полиядерных оксо/гидроксо мостиковых комплексов металлов из водных растворов.

2. Кристаллизация аквакомплексов с СВ[6] позволила получить супрамолекулярные соединения в виде монокристаллов и установить их строение методом рентгеноструктурного анализа. Соединения охарактеризованы методами ИК спектроскопии и элементного анализа.

3. В виде супрамолекулярного соединения с СВ[6] получен уникальный наноразмерный 32-ядерный оксо/гидроксо мостиковый аквакомплекс галлия, содержащий в структуре катиона четыре атома металла, тетраэдрически окруженных атомами кислорода, и 28 атомов, имеющих октаэдрическое окружение. Выделение из водного раствора наряду с 32-ядерным 13-ядерного аквакомплекса галлия, в котором атомы металла имеют только октаэдрическое окружение, показывает, что образование полиядерных аквакомплексов галлия происходит по двум путям: вокруг тетраэдрического и октаэдрического центров.

4. В виде супрамолекулярного соединения с СВ[6] из водного раствора

нитрата индия выделен биядерный аквакомплекс $[\text{In}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, являющийся первым примером структурно охарактеризованного полиядерного аквакомплекса индия.

Работа выполнена при финансовой под-

держке целевой программы фундаментальных исследований № 7 ОХНМ РАН «Химия и физикохимия супрамолекулярных систем и атомных кластеров» (проект № 4) и комплексного интеграционного проекта СО РАН (№ 4.12).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Richens, D.T. The Chemistry of Aqua Ions. – Oxford: John Wiley&Sons, 1997. – 201 p.
2. Taylor M.J., Brothers P.J. Chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium /Ed. Downs, A.J. Blackie. – Glasgow: Academic & Professional, 1993. – P. 111 - 247.
3. Baes C.F., Mesmer R.E. The hydrolysis of cations. – New York: John Wiley and Sons, 1978. – 259 p.
4. Бацанов, С.С. //Журн. Неорган. Химии. – 1991. – Т. 36. – № 12. – С. 3015.
5. Bradley S.M., Kydd R.A., Yamdagni R. //J. chem. soc., dalton trans. – 1990. – P. 413 - 417.
6. Rowsell J., Nazar L.F. //J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – № 15. – P. 3777 - 3778.
7. Johansson G. //Arkiv Kemi. – 1963. – V. 20. – P. 321 -342.
8. Bradley S.M., Kydd R.A., Fyfe C.A. //Inorg.chem. – 1992. – V. 31. – № 7. – P. 1181 - 1185.
9. Son J.H., Kwon Y.-U., Han O.H. //Inorg. Chem. – 2003. – V. 42. – № 13. – P. 4153 - 4159.
10. Rather E., Gatlin J.T., Nixon P.G., Tsukamoto T., Kravtsov V., Johnson D.W. //J. Am. chem. soc. – 2005. – V. 127, № 10 – P. 3242 - 3243.
11. Brown P.L., Ellis J., Sylva R.N. //J. chem. soc., dalton trans. – 1982. – P. 1911.
12. Wiegardt K., Kleine-Boymann M., Nuber B., Weiss J. //Inorg. chem. – 1986. – V. 25. – P. 1654.
13. Freeman W.A., Mock W.L., Shih N.-Y. //J. Am. chem. soc. – 1981. – V. 103. – P. 7367.
14. Самсоненко Д.Г., Вировец А.В., Липковски Я., Герасько О.А., Федин В.П. //Журн. структур. химии – 2002. – Т. 43. – С. 715. [Russ. J. Struct. Chem. – 2002. – V. 43. – P. 664 (Engl. Transl.)].
15. Герасько О.А., Самсоненко Д.Г., Федин В.П. //Успехи химии – 2002. – Т. 71, № 9. – С. 741 - 760.
16. Митькина Т. В., Герасько О. А., Соколов М. Н., Наумов Д. Ю., Федин В. П. //Изв. АН. – Сер. хим. – 2004, № 1. – С. 80-85.
17. Seichter W., Mogel H.-J., Brand P., Salah D.. //Eur. j. inorg. Chem. – 1998. – P. 795 - 797.
18. Майничева Е.А., Герасько О.А., Шелудякова Л.А., Наумов Д.Ю., Наумова М.И., Федин В.П. //Изв. АН. – Сер. хим. – 2006, № 2. – С. 261-268.

***А.М. Петрова,**

***А.Г. Касиков**

***Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева КНЦ РАН**

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕНИЯ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ И СПИРТАМИ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

УДК 546.719:542.61:547.268.11:547.415.5

Изучена экстракция рения(VII) третичными аминами и алифатическими спиртами различного строения из кислых растворов. Предложена схема комплексной экстракционной переработки промывной кислоты медно-никелевого производства, обеспечивающая извлечение рения.

Рений является одним из наиболее дефицитных редких элементов, спрос на который в последнее время постоянно растет, что связано с увеличением его потребления в производстве жаропрочных сплавов [1, 2]. Данный металл не образует собственных месторождений и в промышленном масштабе добывается попутно при переработке сульфидных медных и медно-молибденовых руд. При пирометаллургической переработке такого сырья рений преимущественно переходит в газовую фазу в виде Re_2O_7 и улавливается промывной серной кислотой (ПК), циркулирующей в системе мокрой очистки обжиговых газов, откуда металл извлекают в основном экстракционными способами [2, 3].

В условиях ограниченности сырьевой базы растущее потребление рения может быть обеспечено за счет использования более эффективных технологий в переработке традиционного сырья, а также вовлечения в производство вторичного сырья и альтернативных сырьевых источников рения.

В России одним из возможных источников рения являются промывные сернокислые растворы системы мокрой газоочистки медно-никелевого производства. Так, ПК комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК, содержит до 8 мг/л рения [4]. Несмотря на низкое содержание металла, объемы производства промывной

кислоты велики (~10000 м³ в год), что делает ее значимым источником этого элемента.

Подобное сырье в мировой практике перерабатывают экстракционным способом с применением экстрагента на основе третичных аминов – 10%-го раствора технического триалкиламина ТАА в керосине с добавлением высших спиртов в качестве модификатора [3]. Растворы ПК медно-никелевого производства отличаются по составу от ПК медно-молибденового производства меньшим содержанием рения, большим – серной кислоты и примесей цветных металлов и осмия, поэтому для их переработки необходима разработка специальной технологической схемы и подбор экстрагента.

Настоящая работа посвящена изучению экстракционных свойств ряда реагентов, которые могут быть использованы для эффективного извлечения рения из кислых растворов, с целью последующей разработки схемы выделения данного элемента из промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства и растворов от выщелачивания вторичного сырья.

В кислых растворах рений находится в форме аниона ReO_4^- , поэтому для его извлечения широкое распространение получили ионообменные экстрагенты на основе третичных аминов. Однако перренат-ион достаточно хорошо экстрагируется из кислых растворов и нейтральными экстрагентами, например, высшими алифатическими спиртами [5-7], входящими в состав аминосодержащей экстракционной смеси в качестве модификатора. Экстракция рения спиртами изучена недостаточно, а данные по экстракции аминами, несмотря на то, что процесс применяется на практике,

противоречивы [2, 6, 8-11]. В связи с этим, были проведены дополнительные исследования по извлечению рения реагентами, входящими в состав экстракционной смеси.

Для приготовления экстракционных смесей в работе использовали следующие реагенты: технический ТАА производства ЛПО «Алмаз» по ТУ9586-81, содержащий не менее 87% третичных аминов; реактивный ТОА квалификации «Ч» с содержанием основного вещества 98.1%, ТиОА марки «Хостарекс А-324», содержащий не менее 95% третичного амина; высшие алифатические спирты

отечественного производства 1-октанол (ОС1), 2-DL-октанол (ОС2) и 2-этил-1-гексанол (ИОС) квалификации «Ч», а также 3-октанол (ОС3) импортного производства квалификации «for synthesis». Для приготовления растворов аминов использовали инертный разбавитель Escaid-100. Состав всех экстракционных смесей приведен в объемных процентах. Модельные растворы рения содержали расчетные количества перрената аммония (~200 мг/л) и серной или соляной кислот марки «ХЧ».

Состав технологических растворов представлен в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Химический состав раствора от гидрохлоридного выщелачивания платино-рениевых катализаторов на алюминиевой подложке.

H ₂ SO ₄ , моль/л	NaCl, г/л	Re, г/л	Pt, г/л	Al, г/л
4.7	41.2	0.67	0.74	20.5

Таблица 2. Химический состав растворов промывной серной кислоты комбината «Североникель» ОАО Кольская ГМК.

H ₂ SO ₄ , моль/л	Ni, г/л	Cu, г/л	Fe, г/л	As, г/л	Zn, г/л	Os, мг/л	Re, мг/л
1.2-6.9	0.8-4.5	1.1-10.3	0.3-1.3	0.5-2.0	0.01-0.15	1.2-10.0	2.0-8.0

Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении О:В=1:25 – при использовании экстрагентов на основе третичных аминов, и О:В=1:1 – в случае использования спиртов; процесс вели при комнатной температуре (T=20±1°C) в течение 5 минут, что обеспечивало достижение равновесия в системе.

Содержание рения в водной фазе определяли спектрофотометрически по интенсивности окраски тиомочевинного комплекса рения(IV), образующегося в присутствии восстановителя Sn(II), измеряя светопоглощение на КФК-3 при λ=390 нм, или атомно-эмиссионным способом на спектрометре «Плазма 400». Концентрацию рения в органической фазе рассчитывали по разности между его содержанием в водной фазе до и после экстракции.

Сопоставление экстракционной способности используемых в работе реагентов по отношению к рению(VII), представлено в табл. 3. Как видно из таблицы, наиболее эффективна экстракция рения третичными аминами (96.5-99.0% при О:В=1:25), сравнимая степень извлечения рения (96.7%) может быть получена при

экстракции 2-DL-октанолом только при О:В=1:1. Однако, нейтральные экстрагенты обладают рядом преимуществ перед третичными аминами, например, возможностью проведения реэкстракции рения водой, что невозможно в случае аминов, более низкой стоимостью и лучшими технологическими характеристиками, что делает их перспективными экстрагентами для извлечения рения.

Экстрагенты на основе третичных аминов имеют сложный состав, от которого напрямую зависят их экстракционные свойства. Влияние состава экстракционной смеси на ее экстракционную способность по отношению к рению(VII) нами было изучено на примере смесей с три-изо-октиламином (ТиОА), подобные сведения в литературе отсутствуют.

Очевидно, что наибольшее влияние на экстракционную способность смеси оказывает концентрация активного вещества. Так как применение 100%-го амина невозможно из-за высокой вязкости солей третичных аминов, обычно используют экстракционные смеси, содержащие не более 30-40% амина. В

случае рения на практике ограничиваются содержанием ТАА в смеси 10%, что, вероятно, связано с данными [8], где увеличение концентрации амина выше 10% не приводит к дальнейшему росту экстракционной способности смеси. Нами установлено, что при экстракции ReO_4^- из 4 моль/л раствора H_2SO_4 три-изо-октиламиноом с ростом концентрации амина с 5 до 30% коэффициент распределения ReO_4^- повышается в 10-12 раз в зависимости от состава экстракционной смеси. Аналогичные зависимости наблюдались

для ТАА и ТОА [12, 13].

Необходимым компонентом экстракционных смесей на основе третичных аминов является модифицирующая добавка, предотвращающая образование третьей фазы. Использование в качестве модификатора алифатических спиртов несколько подавляет экстракционные свойства ТиОА за счет сольватации части амина молекулами спирта [14, 15], однако именно этот процесс снижает ассоциацию соли амина, повышая ее растворимость в разбавителе.

Таблица 3. Извлечение рения (VII) различными реагентами. $C_{\text{Re, исх.}}=200$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх.}}=4$ моль/л, О:В=1:25* - опыты 1-3, О:В=1:1 – опыты 4-8.

№	Экстрагент	Степень извлечения рения (VII), %
1	30%ТАА+20%ИОС в разбавителе	96.5
2	30%ТОА+20%ИОС в разбавителе	99.0
3	30%ТиОА+20%ИОС в разбавителе	98.6
4	ОС1	93.4
5	ОС2	96.7
6	ОС3	93.9
7	ИОС	87.2
8	разбавитель Escaid-100	3.6

*Соотношение фаз при экстракции аминами выбрано из-за очень высокого коэффициента распределения для рения (VII).

Таблица 4. Влияние концентрации модификатора на экстракционную способность 30%-ных растворов ТиОА. $C_{\text{Re, исх.}}=200$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{исх.}}=4$ моль/л.

$C_{\text{спирта}}, \%$	D_{Re} при использовании в качестве модификатора		
	ИОС	ОС1	ОС2
20	1276	928	1177
40	1131	-	-
60	955	-	-
70	841	322	694

Установлено, что минимальное объемное соотношение амин : спирт в экстракционной смеси на основе ТиОА, достаточное для предотвращения образования третьей фазы, – не более 2:1 [13]. С увеличением доли спирта в экстракционной смеси с 20 до 70% коэффициент распределения рения снижается в 1.5-3 раза в зависимости от строения спирта (табл. 4). Спирты нормального строения сильнее подавляют экстракцию за счет сольватации молекул ТиОА, что, вероятно, обусловлено их большей электрофильностью [13, 15]. Следует заметить, что даже при замене всего разбавителя в смеси на спирт

коэффициенты распределения рения остаются достаточно высокими (табл. 4), при этом экстрагент становится более простой двухкомпонентной системой.

Экстракционная способность смесей на основе третичных аминов во многом зависит от состава водной фазы, и одно из наиболее заметных воздействий на нее оказывает концентрация кислоты в исходном водном ренийсодержащем растворе. Это связано с тем, что подобные экстрагенты способны извлекать минеральные кислоты из растворов, и этот процесс является конкурирующим при экстракции ReO_4^- . Учитывая противоречивые литературные данные, из которых следует, что при низкой

концентрации серной кислоты наблюдали как максимальное, так и невысокое извлечение рения (VII) третичными аминами [2, 6, 8-11], нами была изучена его экстракция смесями на основе ТАА, ТОА и ТиОА в широком диапазоне концентраций H_2SO_4 .

Установлено, что при экстракции 30%-ми растворами перечисленных аминов с ростом концентрации H_2SO_4 в исходном растворе от 0.1 до 9 моль/л D_{Re} только

снижается (рис. 1), а отмеченных в некоторых работах [2, 6, 8] максимумов на зависимости $D_{Re}-C_{H_2SO_4}$ не обнаружено. Причем, подобная зависимость воспроизводится и при проведении процесса с экстрагентом с меньшим содержанием амина (5%), а также при повышенной температуре (рис. 1), что свидетельствует об общей закономерности влияния концентрации H_2SO_4 , независимо от состава экстрагента и условий экстракции.

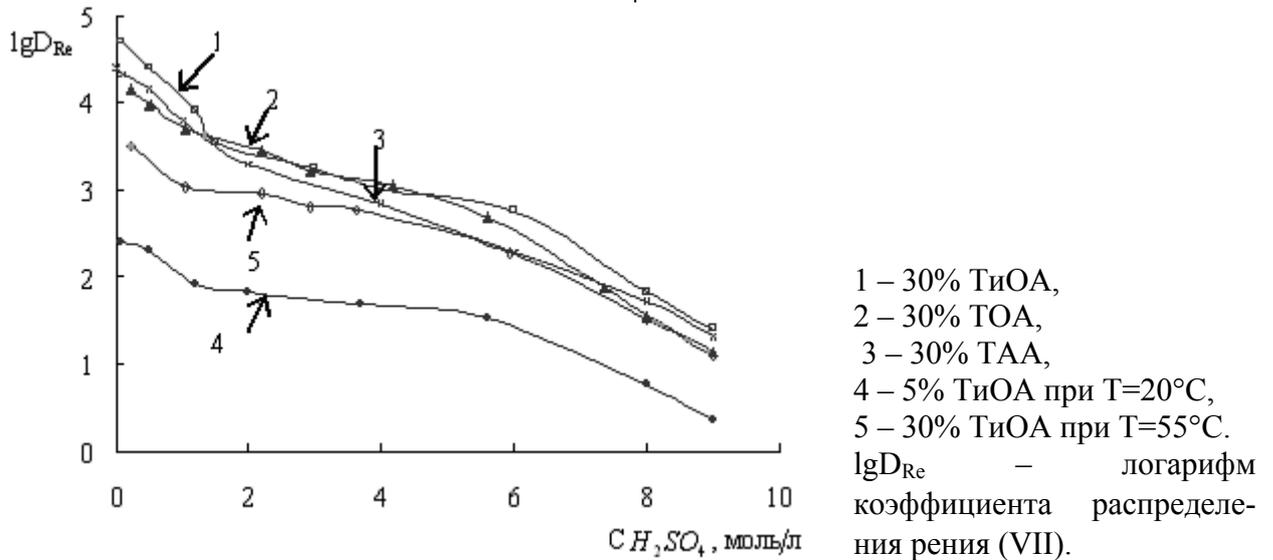
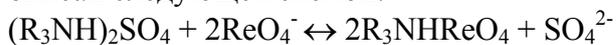


Рис. 1. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на lgD_{Re} при экстракции рения (VII) растворами третичных аминов с добавлением 20% ИОС в качестве модификатора.

Наблюдаемую зависимость можно объяснить с учетом анионообменного механизма экстракции ReO_4^- аминами, а также изменением состава сульфатных комплексов амина в органической фазе и $Re(VII)$ в растворе в зависимости от концентрации серной кислоты. Исходя из механизма экстракции, процесс может быть описан следующей схемой:

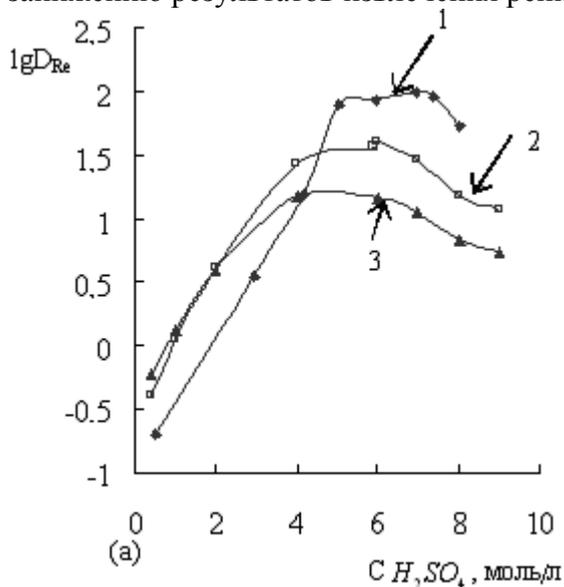


Очевидно, что любое повышение концентрации серной кислоты будет способствовать снижению экстракции рения. Наиболее резкое падение коэффициента распределения рения (VII) в области $C_{H_2SO_4}$ 0.1-3 моль/л связано, вероятно, с переходом $(R_3NH)_2SO_4$ в форму бисульфата $[(R_3NH)HSO_4]_2$ [16]. Дальнейшее более плавное снижение D_{Re} с ростом концентрации H_2SO_4 с 3 до 6 моль/л связано с усилением конкурирующего процесса экстракции H_2SO_4 [6]. Подавление

экстракции рения в области $C_{H_2SO_4}$ 8-9 моль·л⁻¹ идет более интенсивно, при увеличении $C_{H_2SO_4}$ на 3 моля (с 6 до 9) коэффициенты распределения $Re(VII)$ снижаются более чем в 10 раз. Последний факт хорошо согласуется с тем, что при концентрации H_2SO_4 50% (~7.2 моль/л) в растворе происходит интенсивное взаимодействие в системе $HReO_4-H_2O-H_2SO_4$ с образованием комплекса $H[ReO_2(SO_4)_2]$ [17].

Из полученных результатов видно, что повышение концентрации серной кислоты в исходном растворе всегда приводит только к снижению коэффициентов распределения рения (VII). На наш взгляд, более низкая степень экстракции рения третичными аминами в слабокислой области, приведенная в ряде работ, связана с ошибкой в определении концентрации рения в слабокислых растворах спектрофотометрическим методом. В частности, при определении Re в

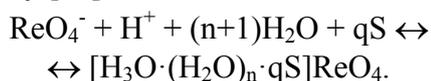
растворах с концентрацией $H_2SO_4 < 1$ моль/л, когда аликвота слабокислого раствора была велика, мы столкнулись с получением невоспроизводимых результатов. Это было связано с тем, что в пробах наблюдалась едва заметная коллоидная взвесь (вероятно, SnO_2), которая приводила к увеличению оптической плотности и, следовательно, к занижению результатов извлечения рения.



1 – OC3, 2 – OC2, 3 – OC1, lgD_{Re} – логарифм коэффициента распределения рения(VII)

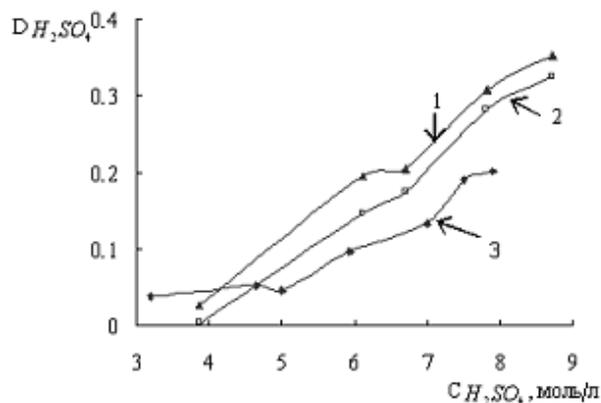
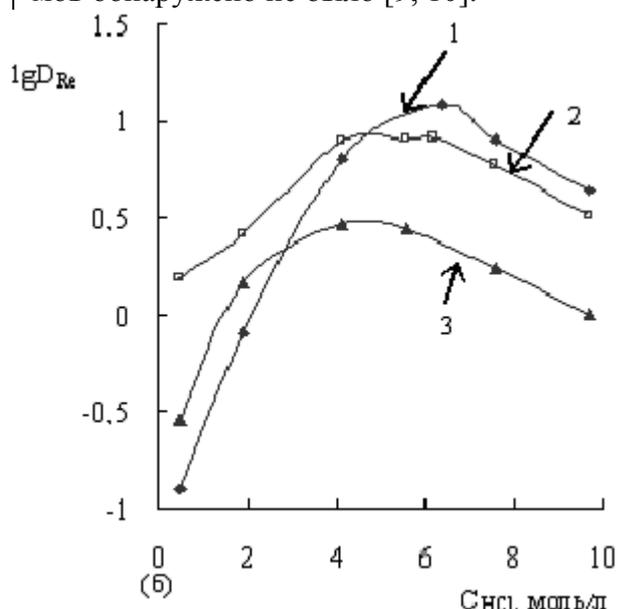
Рис. 2. Влияние концентрации H_2SO_4 (а) и HCl (б) в водной фазе на lgD_{Re} при экстракции рения(VII) изомерами октилового спирта.

При экстракции нейтральными экстрагентами – в данном случае октиловыми спиртами, концентрация H_2SO_4 в водной фазе также оказывает значительное влияние на коэффициент распределения рения(VII), однако характер зависимости $D_{Re}-C_{H_2SO_4}$ отличается от анионообменных экстрагентов, так как процесс извлечения ReO_4^- проходит по гидратно-сольватному механизму [18]. Коэффициенты распределения рения(VII) при экстракции изомерами октилового спирта – OC1, OC2 и OC3, – с ростом концентрации серной кислоты до 5-6 моль/л возрастают, а затем снижаются, проходя через максимум при 5-6 моль/л H_2SO_4 (рис. 2 а). Возрастание экстракционной способности спиртов с увеличением $C_{H_2SO_4}$ связано с участием ионов водорода в реакции экстракции, протекающей по гидратно-сольватному механизму [19]:



Анализ этих проб атомно-эмиссионным способом позволил устранить невоспроизводимость результатов и получить более высокие значения D_{Re} .

Действительно, в работах, где Re определяли спектрофотометрически, наблюдали максимумы [6, 8], тогда как при радиометрическом определении максимумов обнаружено не было [9, 10].



1 – OC1, 2 – OC2, 3 – OC3

Рис. 3. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на коэффициент распределения $D_{H_2SO_4}$ при экстракции серной кислоты изомерами октилового спирта.

Последующее снижение коэффициентов распределения связано с усилением конкурирующего процесса экстракции H_2SO_4 (рис. 3). При высоких концентрациях кислоты в водной фазе, снижение экстракции ReO_4^- возможно за счет протекания в экстрагенте реакции образования

эфиров, слабо экстрагирующих рений(VII) [20], а также за счет изменения формы нахождения рения(VII) в водной фазе при концентрациях кислоты выше 7 моль/л [17].

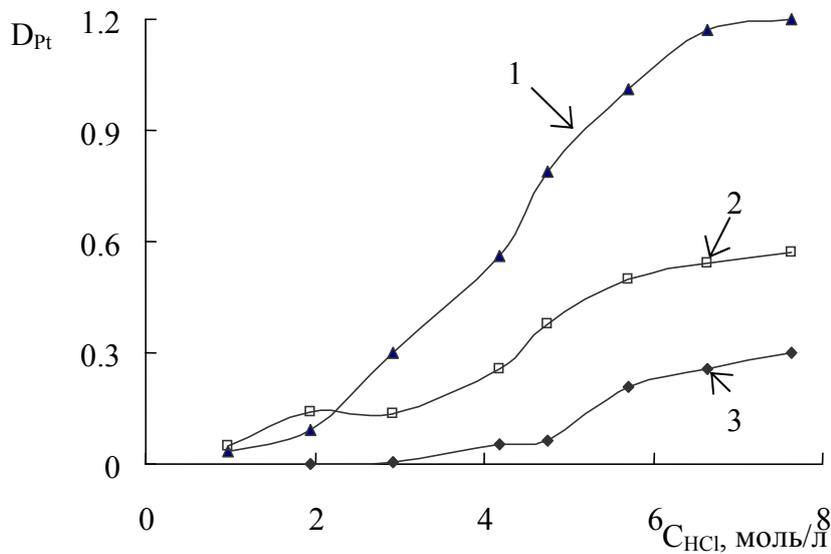
Рассмотренные спирты лучше всего экстрагируют ReO_4^- из сернокислых растворов в области концентраций кислоты 5-7 моль/л, где по экстракционной силе их можно расположить в ряд: $\text{OC3} > \text{OC2} > \text{OC1}$. При экстракции H_2SO_4 октанолами в этой области концентраций кислоты наблюдается обратная зависимость: $\text{OC1} > \text{OC2} > \text{OC3}$ (рис. 3), что свидетельствует о сильном взаимном влиянии процессов экстракции серной кислоты и рения друг на друга.

При экстракции рения(VII) из солянокислых растворов получена аналогичная зависимость: при концентрации кислоты 4-7 моль/л спирты можно расположить в ряд: $\text{OC3} > \text{OC2} > \text{OC1}$ (рис. 2 б), однако, коэффициенты распределения рения(VII) примерно на порядок ниже, чем при извлечении из сернокислых растворов.

Высокая экстракционная способность октиловых спиртов по отношению к рению(VII) может быть использована для выделения его из сульфатно-хлоридных растворов от выщелачивания прокаленных Pt-Re катализаторов [21], так как спирты слабо экстрагируют платину(IV) [22].

Нами установлено, что коэффициент распределения PtCl_6^{2-} при экстракции октиловыми спиртами из солянокислых растворов существенно ниже, чем у ReO_4^- (табл. 5), причем в случае платины(IV) имеет место обратная зависимость влияния строения октанола на экстракционную способность по отношению к PtCl_6^{2-} : $\text{OC1} > \text{OC2} > \text{OC3}$ (рис. 4).

Полученную зависимость можно объяснить тем, что ион PtCl_6^{2-} имеет несколько больший радиус, чем ReO_4^- [23, 24], и поэтому при его экстракция спиртами создаются большие пространственные затруднения, чем при экстракции ReO_4^- . Данную особенность, вероятно, можно использовать при разделении Re и Pt.



1 – OC1, 2 – OC2, 3 – OC3

Рис. 4. Влияние концентрации H_2SO_4 в водной фазе на коэффициент распределения D_{Pt} при экстракции платины(IV) изомерами октилового спирта.

Таблица 5. Коэффициенты распределения рения(VII) и платины(IV) при экстракции из солянокислых растворов. $C_{\text{Re, исх.}}=200$ мг/л, $C_{\text{Pt, исх.}}=200$ мг/л.

экстрагент	$C_{\text{HCl}} = 4$ моль/л			$C_{\text{HCl}} = 6$ моль/л		
	D_{Re}	D_{Pt}	$K_{\text{Re/Pt}}$	D_{Re}	D_{Pt}	$K_{\text{Re/Pt}}$
OC1	2.82	0.52	5.5	2.61	1.06	2.5
OC2	7.61	0.24	31.7	8.23	0.51	16.1
OC3	6.01	0.04	150.3	11.60	0.23	50.4

На основе полученных данных изучена возможность экстракционного извлечения рения вторичным октиловым спиртом и смесью на основе ТиОА из промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства. Подобные экстрагенты помимо рения способны извлекать содержащийся в промывной кислоте ценный элемент – осмий. Результаты экстракции рения и осмия из ПК комбината «Североникель» ОАО Кольской ГМК представлены в табл. 6. Раствор

амин в октанол является более эффективным экстрагентом рения(VII) из ПК, чем ОС2, причем при использовании экстракционной смеси на основе ТиОА изменение соотношения фаз меньше сказывается на степени извлечения элементов. Таким образом, становится возможным эффективное извлечение рения и осмия малым объемом экстрагента, что позволяет получать более богатые экстракты.

Таблица 6. Влияние соотношения фаз на степень извлечения рения и осмия из ПК ОС2 и 20%-ным раствором ТиОА в ОС2.

Соотношение фаз О:В	Степень извлечения, %			
	ОС2		20% ТиОА+ОС2	
	Re	Os	Re	Os
4:1	98.3	81.2	>99.0	84.0
2:1	96.7	79.5	>99.0	80.0
1:1	95.8	75.0	>99.0	77.2
1:2	95.0	93.6	98.3	72.7
1:4	86.7	54.5	96.7	71.0
1:10	75.0	31.8	95.0	70.5
1:20	66.7	22.7	91.7	68.2

$C_{\text{Re, исх.}}=6.0$ мг/л, $C_{\text{Os, исх.}}=4.4$ мг/л, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4, исх.}=4.6$ моль/л.

С учетом полученных данных, предложено две схемы экстракционной переработки промывной серной кислоты медно-никелевого производства с извлечением рения(VII) [25]:

По первой схеме предусматривается совместная экстракция рения, осмия и H_2SO_4 10-40% раствором ТиОА в октиловом спирте при О:В=4-6:1, что обеспечивает извлечение до 70% кислоты. Далее проводится водная реэкстракция H_2SO_4 , после которой экстрагент возвращают на стадию экстракции. Обратный экстрагент периодически выводят на щелочную реэкстракцию с получением первичного Os-Re концентрата, из которого затем получают индивидуальные соединения осмия и рения.

Согласно второй схеме после предварительного окисления Os, содержащегося в ПК, гипохлоритом натрия или кальция до Os(VIII) проводят экстракцию его с помощью керосина или дизельного топлива при О:В=1:5-25. Рений(VII) при этом не извлекается и полностью остается в рафинате, который далее обрабатывают экстрагентом на

основе ТиОА при О:В=1:25-100, что обеспечивает извлечение рения. После щелочной реэкстракции получают индивидуальный концентрат рения. Для отделения Os осмийсодержащий экстракт подвергают термообработке, выдерживают и отфильтровывают твердофазный осмиевый концентрат [26].

Так как первая схема предусматривает комплексную переработку промывных сернокислых растворов медно-никелевого производства и обеспечивает полную утилизацию промывной кислоты с получением осмий-рениевого концентрата и очищенной серной кислоты, были проведены укрупненные лабораторные испытания этого способа переработки ПК в непрерывном противоточном режиме на каскаде лабораторных экстракторов.

Проведенные испытания показали, что применение для экстракционной переработки ПК смеси ТиОА+октанол позволяет извлечь и сконцентрировать в щелочном реэкстракте большую часть рения и осмия, а также получить очищенную серную кислоту, которая может быть использована при производстве технической серной кислоты.

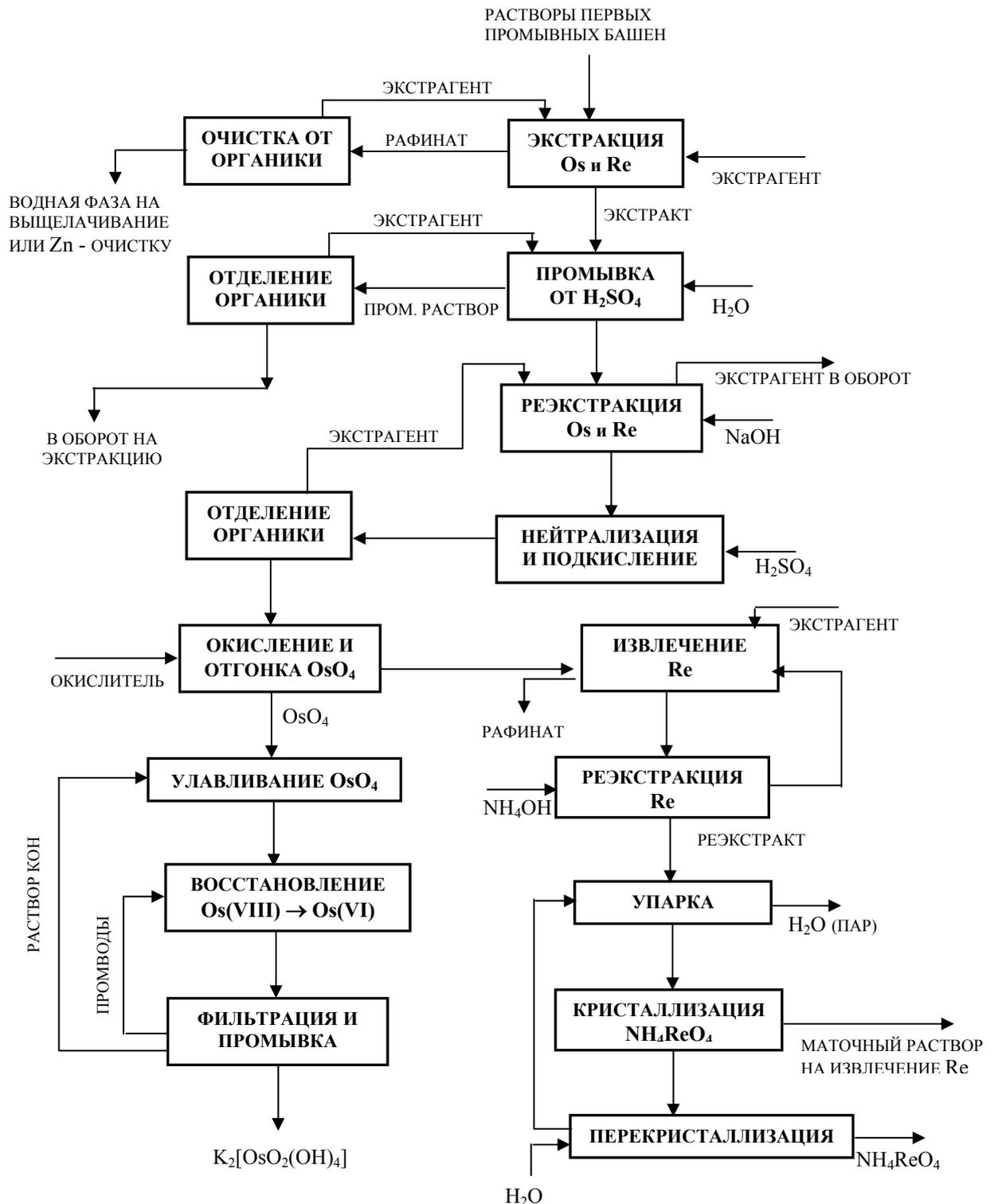


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема переработки растворов промывного отделения СКЦ комбината «Североникель».

Разделение элементов первичного осмий-ренийевого концентрата предложено проводить путем дистилляции OsO_4 в присутствии окислителей из реэкстракта после его нейтрализации и подкисления. Опыты показали, что из сульфатного раствора, образующегося после нейтрализации реэкстракта серной кислотой, в отличие от щелочного, дистилляция

происходит без особых затруднений и обеспечивает извлечение 99% осмия в течение 1 часа [27]. Рений при этом практически нацело остается в исходном растворе, что обеспечивает глубокое разделение этих элементов.

Результаты проведенных испытаний использованы при разработке «Технологического регламента для выполнения

ТЭР по экстракционной технологии переработки промывной серной кислоты комбината «Североникель» с получением солей Os и Re». Полная принципиальная технологическая схема переработки промывных сернокислых растворов согласно регламенту представлена на рис. 5.

По предварительной оценке, реализация предложенной схемы для переработки всего объема образующейся на комбинате «Североникель» промывной кислоты, позволит получать в год 30 кг рения, около 40 кг осмия и обеспечит регенерацию более 60% серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Каблов Е.Н. //Вестн. Московского ун-та. – 2005. – Т. 46. – №3. – С. 155-167.
2. Коровин С.С. Редкие и рассеянные элементы. – М.: МИСИС, 2003. – 440 с.
3. Abisheva Z.S. //Hydrometallurgy. – 2002. – V. 63. – P. 55-63.
4. Комплексная переработка отходов сернокислотного производства ОАО «Кольская ГМК»: тез. конф. «Обращение с отходами. Материалы природоохранного назначения», С-Пб, 28-31 окт. 2003 г. – С-Пб: С-ПбГУ, 2003 г. – С.13.
5. Борисова Л.В. Аналитическая химия рения.– М.: Наука, 1974. – 320 с.
6. Зеликман А.Н. //ЖНХ. – 1967. – Т. 12. – с. 261-268.
7. Травкин В.Ф. //Цв. металлургия. – 2005. – № 1. – с. 5-10.
8. Гладышев В.П. //ЖПХ. – 1985. – № 7. – С. 1462-1466.
9. Зайцев А.А. //ЖНХ. – 1963. – №9. – С. 2184-2186.
10. Бродская Г.А. //Радиохимия. – 1988. –№ 6. – С. 769-774.
11. Волк В.И. //Цв. металлургия. – 1988. –№11-12. – С.18-21.
12. Экстракция рения (VII) из растворов серной кислоты смесями на основе три-изооктиламина.: тез.докл. XIII Российской конф. по экстракции, Москва, 19-24 сент. 2004 г. – М.: МГУ, 2004. – Т.1 – С. 161-162.
13. Касиков А.Г. //ЖПХ. – 2006. – Т. 79, вып. 6. – С. 925-929.
14. Медков М.А. Влияние модификаторов на экстракцию металлов. – Владивосток: Институт химии ДО РАН, 1995. – 40 с.
15. Шмидт В.С. Экстракция аминами. – М.: Атомиздат, 1970. – 312 с.
16. Шмидт В.С. //Радиохимия. - Т. 10. - № 3. – С. 314-319.
17. Бардин В.А. //ЖНХ. – 1966. – Т. 21. – № 9. – С. 2101-2107.
18. Экстракция рения (VII) из сернокислых растворов октанолами различного строения: тез.докл.Междунар. науч.-техн. конф. «Наука и образование – 2005», Мурманск: 6-14 апреля 2005 г. – Мурманск, 2005. – С. 166-168.
19. Зеликман А.Н. //Цв. металлы. – 1990. – № 1. – С. 77-79.
20. Николотова З.И. Справочник по экстракции: Экстракция нейтральными органическими соединениями. – М.: Атомиздат, 1976. – 600 с.
21. Кшуманева, Е.С. //Хим. технология. – 2001. - №1 2. – С. 12-17.
22. О разделении платины и рения при переработке дезактивированных катализаторов риформинга.: тез. докл. XVIII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, Москва, 9-13 окт.2006 г., Москва: ИПЦ МИТХТ, 2006 – С.127.
23. Определение структуры перренат-иона: тез. докл. VII Всероссийской науч.-практич. конф. студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 11-12 мая 2006 г. – Томск, 2006 – С.136.
24. Хьюи, Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. – М.: Химия, 1986. – 696 с.
25. Извлечение редких элементов из отходов ОАО «Кольская ГМК»: тез.докл. Междунар. конф. «Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья: современное состояние и перспективы», Апатиты, 4-8 апр. 2006 г. – Апатиты, 2006– С. 10-14.
26. Положительное решение о выдаче патента на изобретение. Способ извлечения осмия и рения из промывной серной кислоты /Касиков А.Г., Арешина Н.С., Петрова А.М.; ИХТРЕМС КНЦ РАН; – №2005108797/15(010450); заявл. 28.03.05.
27. Разделение осмия и рения при экстракционной переработке промывной серной кислоты комбината «Североникель»: тез. докл. XIII Российской конф. по экстракции, Москва, 19-24 сент. 2004 г. – М., 2004. – Т.2 – С. 141.

А.Н. Кочетов,
Л.Ю. Аликберова,
*К.А. Шестаков
Испытательный
лабораторный центр МГЦД

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ (+2) С 2-АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ ИНДАНДИОНА-1,3

УДК: 543.8:543.432

Синтезированы и исследованы комплексные соединения $Be(II)$, $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$ с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3. Установлено, что данные соединения представляют собой изоструктурные внутри-комплексные соли с депротонированной енольной формой лиганда.

Известно, что при образовании комплексных соединений в случае 1,3-азотсодержащих гетероциклических оснований пиррофталона [1] и 2-(N-пиразолил)индандионом-1,3 [2] координация лигандов центральным атомом металла (Co^{II} , Ni^{II} , Zn^{II} , Cu^{II}) реализуется через атом азота гетероциклического заместителя, находящегося во втором положении индандионатной системы и атом кислорода кето-группы, непосредственно связанный с индандионатной системой.

Комплексообразование катионов металлов с 2-ацилпроизводными индандионом-1,3, известными как антикоагулянты крови, осуществляется по аналогии с производными, содержащими донорные атомы азота во втором положении индандионатного фрагмента, при этом координация осуществляется по $\eta^2(O,O)$ -типу через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой [3]. Подобная координация была установлена и подтверждена данными ИК-спектроскопии для аналогичных соединений железа(III) [4-7]. Однако позднее для комплексных соединений 2-(дифенилацетил)индандионом («Дифенацина») с $Fe(II)$ и $Co(II)$ авторы [8] предположили иной тип координации, а именно: через атом кислорода кето-группы

индандионатной системы и атом углерода метиновой группы дифенилметильного заместителя. Помимо ИК- и УФ-спектроскопии, для исследования комплексов металлов в степени окисления +II с 2-ацилпроизводными индандионом-1,3 были использованы экстракционные и термодимические методы [9-11].

Экспериментальная часть

Нами были синтезированы комплексные соединения 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 с катионами некоторых металлов в степени окисления +II, а именно: $Be(II)$, $Mg(II)$, $Zn(II)$, $Co(II)$, $Pd(II)$, $Cu(II)$.

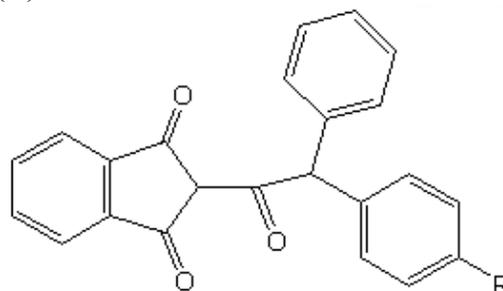


Рис. 1. 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 ($R=H$) и 2-фенил-4-хлорфенилацетил ($R=Cl$).

Соединения были синтезированы по следующей общей методике. К навеске 0.12-0.15 ммоль соли соответствующего металла в 40 мл этанола добавляли 0.25-0.30 ммоль 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 или (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3. Кристаллы комплексных соединений, выпадающие через несколько недель, отделяли от маточного раствора фильтрованием и промывали этанолом. Затем кристаллические комплексные соединения растворяли в хлороформе и выпаривали изотермически при комнатной температуре. Выход продуктов составил 30-50% от теоретического.

Из раствора в смеси 1,4-диоксана и хлороформа были выделены также монокристаллы комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3.

Элементный анализ на содержание углерода и водорода проведен на CHNS-анализаторе Carlo Erba EA 1108 (без

предварительной пробоподготовки). Определение металла вели на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США), после растворения навески образца в хлорной кислоте. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1. Данные элементного анализа (М, С, Н) для синтезированных комплексных соединений металлов в степени окисления +II с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3.

Соединение	Вычислено, масс. %			Найдено, масс. %		
	М	С	Н	М	С	Н
Be(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	1.3	80.3	4.4	1.3	79.9	4.3
Mg(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	3.5	78.6	4.1	3.2	71.8	4.5
Zn(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.8	74.2	4.1	7.6	70.2	4.5
Co(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.0	81.4	5.2	8.2	63.2	3.5
Pd(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	13.5	70.4	3.8	11.0	68.6	3.4
Cu(C ₂₃ H ₁₅ O ₃) ₂	8.6	74.4	4.1	8.7	70.8	3.7
Cu(C ₂₃ H ₁₄ ClO ₃) ₂	7.8	68.1	3.5	8.7	68.5	3.6

Результаты ИК-спектроскопического изучения синтезированных комплексных соединений металлов в степени окисления +2 с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и 2-(фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3

с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в виде таблеток KBr в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹ при комнатной температуре представлены в табл. 2.

Таблица 2. Частоты полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 (HL), комплексных соединений состава ML₂ и комплексного соединения меди(II) с (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (CuL'₂).

HL	BeL ₂	MgL ₂	ZnL ₂	CoL ₂	PdL ₂	CuL ₂	CuL' ₂
1710	1705	1677	1679	1675	1669	1698	1697
1648 1626	1615	1621	1618	1616	1626	1614	1613
1590	1575 1528	1586 1531	1578 1509	1577 1510	1592 1578 1555	1574	1573
1496 1466 1450	1491 1445	1494 1456 1441	1494 1455 1441	1493 1440	1490 1456	1490 1468 1447	1489 1467 1450
1391 1350 1328	1401 1369 1327	1368 1347	1366 1344	1365 1344	1400 1361 1337	1362 1344	1362 1342
1298 1287	-	1300	1300	1298	1298	1300	1290

В спектрах наблюдаются заметные различия в области 1710-1270 см⁻¹, наиболее характеристичной для валентных колебаний ν(C=O) карбонильных групп по сравнению с исходным соединением, а также широкие

полосы в области валентных колебаний ν(O-H). Эти различия позволяют предполагать несколько разное координационное окружение. однако для всех исследуемых комплексов предполагается лигандов по η²(O,O) типу

через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой, причем центральный атом образует хелатное внутрикомплексное соединение с двумя лигандами.

Это предположение подтверждается результатами рентгеноструктурного исследования монокристаллов комплексного соединения Cu(II) с 2-(дифенилацетил)индандионом, которые были проведены на автоматическом дифрактометре Enraf-

Nonius CAD-4 (MoK_α - излучение, графитовый монохроматор, θ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$; поглощение учитывалось по кривым пропускания). Расчеты проводили по программе SHELX 97 [12]. Кристаллы данного комплексного соединения относятся к триклинной сингонии, пр. гр. $P 1$, $a = 15.02$, $b = 16.01$, $c = 16.83$ Å, $\alpha = 109.7^\circ$, $\beta = 96.4^\circ$, $\gamma = 97.7^\circ$, $Z = 4$.

Сходство ИК-спектров соединений CuL_2 и CuL'_2 , а также MgL_2 и ZnL_2 позволяет предположить их изоструктурное строение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Апсит А.А., Дорфман К.Я., Ошкая В.П. //ЖНХ – 1974. – Т. 19, № 1. – С. 182.
2. Нейланд О. Я., Раискума И. Р., Кампар Р. В. //Хим. гетероцикл. соедин. – 1982. – № 8. – С. 1082.
3. Усова Т. Л., Осипов О. А., Минкина Л. С., Залетов В. Г. //Коорд. хим. – 1983. – Т. 9, № 7. – С. 879.
4. Зелмен В.Н., Ванаг Г.Я. //Изв. АН ЛатвССР. – 1959. – № 4. – С. 69.
5. Апсит А.А., Жданова Г.И., Ошкая В.П. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1972. – № 5. – С. 529.
6. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A., Zelenský I. //Collectionzech. che/ comun. – 1970. – V. 35. – P. 225.
7. Гейта Л., Гринвалде А., Озол Я., Аренс А. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1973. – № 1. – С. 72.
8. El-Khateeb S. Z. //Analytical lett. – 1989. – V. 22, № 13-14. – P. 2813.
9. Апситис А.А., Ротберг Ю. Т. //Ж. общ. химии. – 1981. – Т. 51. – С. 2577.
10. Апсит А.А., Ошкая В.П., Куликова Л.Д. //Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. – 1970. – № 5. – С. 548.
11. Birch A. J. //J. chem. soc. – 1951. – P. 3026.
12. Sheldrick G. M. SHELX 93. Program for refinement of crystal structures. University of Gottingen, Germany, 1993.

А.А. Малджы,
Р.Х. Акчурин,
*А.А. Мармалюк
*ООО «Сигм Плюс»

РАСЧЁТ УСТОЙЧИВОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР InGaAs/GaAs К ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИСЛОКАЦИЙ НЕСООТВЕТСТВИЯ

УДК: 621.315.5:548.55

Определены области стабильности, метастабильности и нестабильности многослойных квантоворазмерных гетероструктур (ГС) InGaAs/GaAs к образованию дислокаций несоответствия (ДН). Установлен характер распределения напряжений в исследуемых образцах. Построены графики, позволяющие наглядно проследить изменение избыточных напряжений в квантовых ямах и барьерах.

Введение

В последние годы интенсивно развиваются направления, связанные с получением низкоразмерных ГС, в которых проявляются квантово-размерные эффекты. Примером использования таких ГС являются лазерные диоды, ИК-фотоприёмники на основе множественных квантовых ям, транзисторы с высокой подвижностью электронов.

Одной из наиболее применяемых структур для вышеперечисленных приборов является ГС InGaAs/GaAs. Активные элементы такой структуры представляют собой полупроводниковые кристаллы, размеры которых в одном из направлений составляют не более 10 нм. Как правило, формирование таких элементов происходит на подложках, имеющих параметр ячейки, отличный от параметра ячейки осаждаемого материала. Это несоответствие приводит к возникновению упругих напряжений. Энергия деформаций, накапливающихся в плёнке, пропорциональна её толщине. После того, как толщина слоя начинает превосходить некоторую величину, называемую критической, на границе раздела могут образовываться дислокации несоответствия (ДН), оказывающие негативное влияние на свойства ГС (ухудшение транспорта носителей,

введение дополнительных оптических потерь, появление новых каналов токовых утечек). Определению критических условий генерации ДН посвящено большое количество работ (например, [1-4]). Модель, описанная в [2], является одной из наиболее часто используемых. Однако поскольку она была разработана применительно к простым (однослойным) ГС, ее использование для более сложных (многослойных) ГС ограничено.

Широкое распространение многослойных квантоворазмерных ГС вызвало необходимость развития подходов, позволяющих оценивать их устойчивость к образованию ДН. Авторами [5-8] предприняты попытки разработки соответствующего метода расчета, однако следует отметить, что общепризнанно надёжной модели до сих пор не существует.

В данной работе на основе модели [5, 6] и с использованием экспериментальных результатов определены критерии, позволяющие оценить границы устойчивости многослойной квантоворазмерной ГС InGaAs/GaAs к генерации ДН.

Объекты исследования

В работе исследовались квантоворазмерные ГС $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$, выращенные методом МОС-гидридной эпитаксии. Рост осуществлялся при температуре 740°C и давлении $8 \cdot 10^3$ Па в горизонтальном кварцевом реакторе с вращающимся графитовым подложкодержателем.

В качестве источников элементов III и V групп использовались $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$ и AsH_3 , в качестве газа-носителя - водород. Эпитаксиальный рост проводился на подложках n-GaAs (100). В табл. 1 представлены характеристики изучаемых образцов.

Таблица 1. Характеристики ГС $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}/\text{GaAs}$.

Образец	Количество квантовых ям	Толщина квантовой ямы (Å)	Толщина барьерного слоя (Å)	Толщина прикрывающего слоя (Å)
D-67	5	80	100	130+500=630
D-69	2	80	100	130+500=630
D-70	5	80	200	130+500=630
D-71	5	70	300	300+1500=1800
D-72	5	70	200	200+2000=2200
D-73	6	70	200	200+2000=2200

Результаты расчёта и их обсуждение

Для определения критических толщин образования ДН в ГС с одиночной квантовой ямой использовалась наиболее освещённая в литературе модель [2]. Расчёт проводился по уравнению:

$$h_c = \frac{b}{k2\pi\varepsilon} \frac{(1-\nu)\tilde{n}os^2\alpha}{(1+\nu)\tilde{n}os\lambda} \left(\ln \frac{\beta h_c}{b} + 1 \right) \quad (1)$$

где $b = a_{\text{InGaAs}}/\sqrt{2}$ – величина вектора Бюргерса дислокации; $\alpha = 60^\circ$ – угол между вектором Бюргерса и линией дислокации; $\lambda = 60^\circ$ – угол между вектором Бюргерса и лежащим в плоскости границы раздела перпендикуляром к пересечению плоскости скольжения дислокации и поверхности подложки; β – параметр ядра дислокации (для рассматриваемого случая $\beta=4$ [5]); $\nu=0.3$ – коэффициент Пуассона для InGaAs ; ε – двумерная (плоская) упругая деформация в плёнке ($\varepsilon=(a_{\text{InGaAs}} - a_{\text{GaAs}})/a_{\text{GaAs}}$); $k=2$ для одиночной квантовой ямы [5].

На рис. 1 представлена расчетная зависимость критической толщины образования ДН от состава эпитаксиального слоя (ЭС) в ГС $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$. Площадь, расположенная ниже расчетной кривой, соответствует разрешенной области (без ДН), а выше – метастабильной (вероятность образования ДН значительна).

Из литературы известно об экспериментах, в которых были выращены ГС с низкой плотностью структурных дефектов в метастабильной области [4, 9]. Как правило, все эти структуры выращивались при пониженной температуре и не подвергались длительному высокотемпературному отжигу. Возможность получения подобных результатов обусловлена кинетикой развития процесса

дефектообразования. Как было показано в [5], развитию дефектов препятствуют «тормозящие» силы. Длительный отжиг при высокой температуре способствует преодолению этих «тормозящих» сил и приводит к резкому повышению плотности ДН для ГС в метастабильной области.

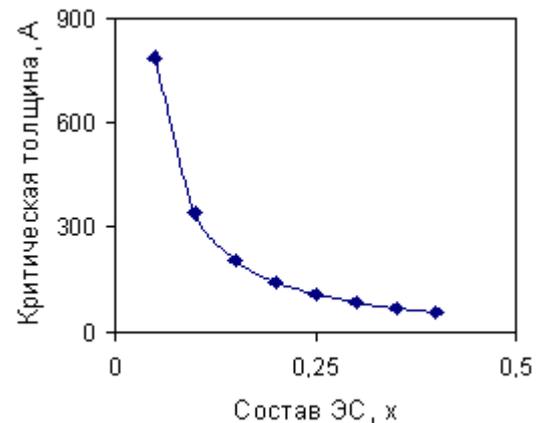


Рис. 1. Зависимость критической толщины образования ДН от состава ЭС $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, рассчитанная по модели [1].

Для оценки стабильности или метастабильности напряжённой многослойной ГС принимается такой параметр, как «избыточное напряжение», предложенный в [5, 6].

Избыточное напряжение – это разница между напряжением, вызванным несоответствием параметров решётки, и напряжением, приводящим к образованию ДН. Оно зависит от одного из двух механизмов релаксации упругих напряжений: 1 – ДН вводятся на границе раздела между подложкой и напряженным слоем и проходят через всю структуру до поверхности (одинарные дислокационные петли); 2 – ДН образуются на верхней и нижней границах напряженного слоя (двойные

дислокационные петли). Первый механизм преобладает в структурах с толщинами верхнего прикрывающего слоя не более 200-400Å. Для рассматриваемых в данной работе ГС толщина прикрывающего слоя существенно превышает данные

величины. Поэтому расчёт избыточных напряжений проводился по уравнению (2), соответствующему механизму релаксации напряженных слоев через образование двойной дислокационной петли [6].

$$\sigma_{exe}^{DK}(z > 2h) = \left| 2\mu \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \int_{z-h}^z e(z') z' \frac{dz'}{h} \right| - \frac{\mu}{\pi} \left(\frac{1-\nu \cos^2 \alpha}{1-\nu} \right) \frac{\ln(4h/b)}{h/b} \quad (2)$$

где μ - модуль сдвига, ν - коэффициент Пуассона, h - толщина слоя, z - суммарная толщина структуры, $\int_{z-h}^z e(z') dz'/h$ - усреднённое напряжение структуры между z и $z-h$, $b = a_{\text{InGaAs}}/\sqrt{2}$ - величина вектора Бюргера дислокации, $\alpha = 60^\circ$ - угол между вектором Бюргера и линией дислокации.

Если избыточное напряжение в любой точке структуры превышает нулевое значение, то структура термодинамически неустойчива. Следовательно, степень, на которую избыточное напряжение превышает нулевое значение на некоторой толщине ГС, это и есть движущая сила для образования ДН. Важная особенность используемого в этой модели подхода состоит в возможности исследования ГС с

напряженными слоями произвольной геометрии и переменного состава.

На основании модели [5, 6] были определены области стабильности, метастабильности и нестабильности каждого из исследуемых образцов к образованию ДН. Построены графики, иллюстрирующие изменение избыточных напряжений в процессе роста квантовых ям и барьеров (рис. 2).

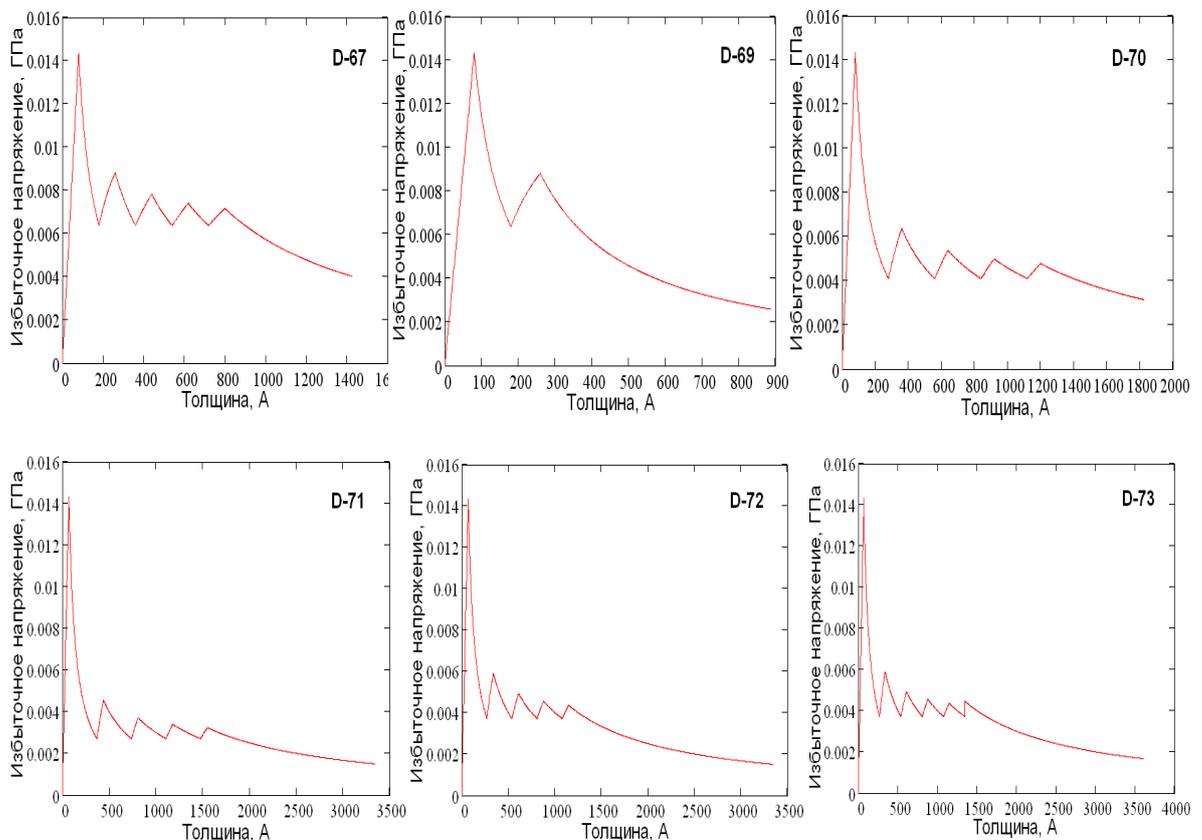


Рис. 2. Расчётное распределение избыточных напряжений по толщине ГС $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ для исследованных образцов.

Для определения устойчивости структуры $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ к образованию ДН зависимости изменения избыточных напряжений от толщины ГС были совмещены с кривыми, ограничивающими стабильную, метастабильную и нестабильную области (рис. 3). Критерием отнесения ГС к одной из указанных групп является значение избыточного напряжения. Границе первой и второй области соответствует его нулевое значение, значение избыточного напряжения, отделяющего «разрешенную» метастабильную область от «запрещенной» составляет

$0.01 \cdot \mu_{\text{GaAs}}$.

Пригодность ГС $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}/\text{GaAs}$ к использованию в производстве полупроводниковых лазеров и суперлюминесцентных диодов определялась по результатам фотолюминесцентных измерений. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) проводилось на установке LAMBDESCAN, в качестве источника накачки использовался лазер He-Ne. Регистрация излучения проводилась с помощью встроенного монохроматора. Результаты измерений представлены в табл. 2.

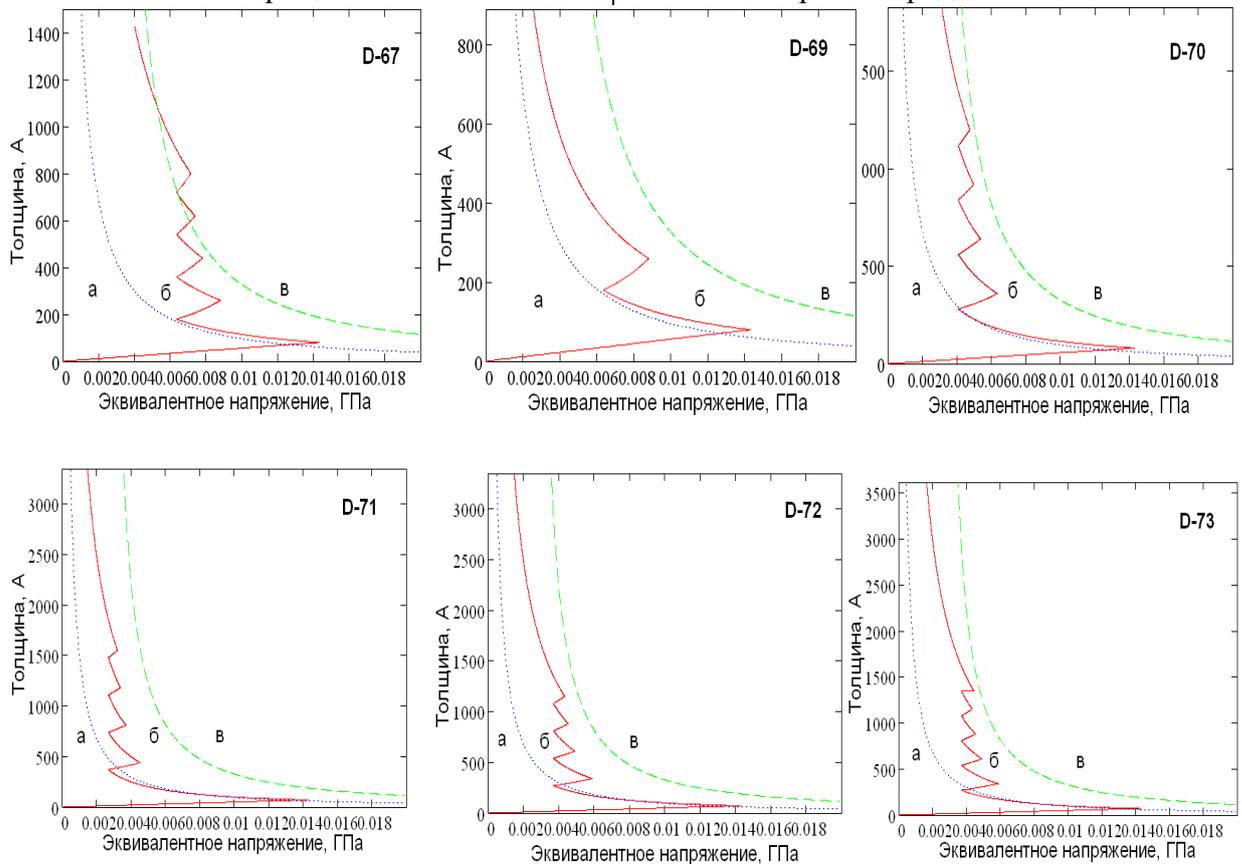


Рис. 3. Результаты расчётной оценки устойчивости ГС $\text{InGaAs}/\text{GaAs}$ к образованию ДН для исследованных образцов (1 и 2 – кривые, разделяющие области стабильности и метастабильности, и область метастабильности и нестабильности, соответственно; а, б, в – области стабильности, метастабильности и нестабильности, соответственно).

Таблица 2. Интенсивности ФЛ исследуемых образцов.

Образец	Интенсивность ФЛ, отн.ед.
D-67	0.1
D-69	1
D-70	1.03-1.05
D-71	1.35
D-72	1.2
D-73	0.5

Сопоставление данных по интенсивности ФЛ с результатами расчётов по характеру распределения напряжений в указанных ГС показывает отчётливую связь между расчетными и экспериментальными данными. Так, максимальная интенсивность ФЛ наблюдалась в образце D-71. На рис. 3 можно проследить, насколько значения напряжений для данного образца близки к области стабильности ГС к образованию ДН. Видно, что значения напряжений приближены к области стабильности. Напротив, для образцов с максимально удалёнными от области стабильности кривыми распределения напряжений наблюдаются низкие показатели интенсивности ФЛ. Например, в образце

D-67 уже во время роста второй квантовой ямы напряжения превысили критические значения, и структура оказалась нестабильной к образованию ДН. Для этого образца, как видно из табл. 2, наблюдалась минимальная интенсивность ФЛ. Очевидно, что причиной низкой эффективности излучения для этого образца может быть образование ДН в активных слоях. Таким образом, данные расчёта напряжений в рассмотренных образцах показывают отчётливую связь с экспериментальными данными по интенсивности ФЛ и свидетельствуют о возможности применения модели [5, 6] для расчёта устойчивости многослойных квантоворазмерных ГС InGaAs/GaAs к генерации ДН.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Matthews J. W. //J. vac. sci. technol. – 1975. – V. 12. – P. 126.
2. Matthews J.W., Blakeslee A.E. //J. cryst. Growth. – 1974. – V. 27. – P. 118.
3. Frank F.C., Van der Merwe J. H. //Proc. roy. soc. london ser. – 1949. – V. 198. – P. 205.
4. People R. Bean J. C. //Appl. phys. lett. – 1985. – V. 47 – P. 322.
5. Tsao J. Y., Dodson B. W., Picraux S. T., Cornelison D. M. //Phys. rev. lett. –1987. –V. 59 – P. 2455.
6. Tsao J. Y., Dodson B. W. //Appl. phys. lett. – 1988. – V. 53. – P. 848.
7. Houghton D. C. et al. //Appl. phys. lett. – 1990. – V. 68. – P. 1850.
8. Fisher A., Kuhne H., Eichler M., Hollander F., Richter H. //Phys. rev. B. – 1996. – V.54. – P. 8761.
9. Bai G. et al. //Appl. phys. lett. – 1994. – V. 75 – 4475.

А.В. Баранов,
Д.И. Прохоров,
Н.П. Боярская,
О.В. Есипова,
Ю. Г. Кириллова

СИНТЕЗ НОВОГО АНАЛОГА ПЕПТИДА ProGlyPro

УДК 547.964.4

Осуществлен синтез нового аналога биологически активного пептида ProGlyPro, содержащего изостерическую псевдопептидную связь вместо амидной.

Список сокращений: Вос – трет-бутилоксикарбонил-; Vzl – бензил-; Cbz – бензилокси-карбонил-; DCM – дихлорметан; Piv – пивалоил-; STAB – триацетоксиборгидрид натрия; TEA – триэтиламин; TFA – трифторуксусная кислота.

Трипептид ProGlyPro входит в группу коротких пептидов, обладающих широким спектром физиологической активности [1]. Для изучения субстратной активности нового аналога по сравнению с немодифицированным нами было предложено заменить одну из пептидных связей на изостерическую псевдопептидную.

Синтез модифицированного трипептида ProGlyPro осуществляли согласно общей схеме (Схема 1), исходя из *L*-пролина (1) и аминокпропандиола (5). Защищенные производные (2), (3) и (4) получали из *L*-пролина (1) по стандартным методикам [2].

Аминогруппу в соединении (5) защищали с помощью Вос₂O в щелочной среде. Полученный Вос-аминокпропандиол (6) окисляли периодатом калия с образованием Вос-аминоацетальдегида (7) [3]. Реакция протекала быстро и с хорошим выходом. Для образования псевдопептидной связи можно было использовать два стандартных метода: реакцию Мицунобу [4] или восстановительное аминирование [5]. В нашем случае мы выбрали второй подход в связи с меньшей токсичностью применяющихся реагентов и меньшим числом стадий. Ввиду неустойчивости соединения (7) его без дополнительной очистки сразу вводили в реакцию

восстановительного аминирования с ProOBzl (4). Реакцию проводили в DCM при комнатной температуре с использованием STAB и TEA, выход защищенного псевдодипептида (8) составил 75%.

Помимо указанного пути синтеза Вос-аминоацетальдегида нами также был опробован другой синтетический подход. Взяв за основу глицин, мы получали защищенный Вос-глицин, превращали его в амид Вейнреба (N,O-диметиламид Вос-глицина) [6] и восстанавливали при помощи литийалюмогидрида. Однако полученный данным способом Вос-аминоацетальдегид (7) не вступал далее в реакцию восстановительного аминирования с ProOBzl (4) в связи с остающимися после обработки продуктов восстановления амида соединениями алюминия.

При удалении трет-бутилоксикарбонильной группы в соединении (8) хлороводородом в диоксане, а также свежеприготовленными одно- или двухмолярными растворами хлороводорода в абсолютном метаноле наблюдалось частичное осмоление продукта. Поэтому все стадии дебокирования проводили при помощи 50% раствора TFA в DCM при 0°C, получая маслообразные трифторацетаты.

Стадии конденсации проводили по методу смешанных ангидридов с использованием изобутилхлорформиата или пивалоилхлорида. В первом случае мы получали сложноразделяемые реакционные смеси и низкие выходы целевых продуктов (порядка 20%), в то время как использование пивалоилхлорида приводило к большим выходам при меньшем числе побочных продуктов. С помощью ТСХ было показано, что активация ВосPro (2) и CbzPro (3) при действии пивалоилхлоридра протекает довольно быстро – примерно за минуту при загрузке 1 г ВосPro.

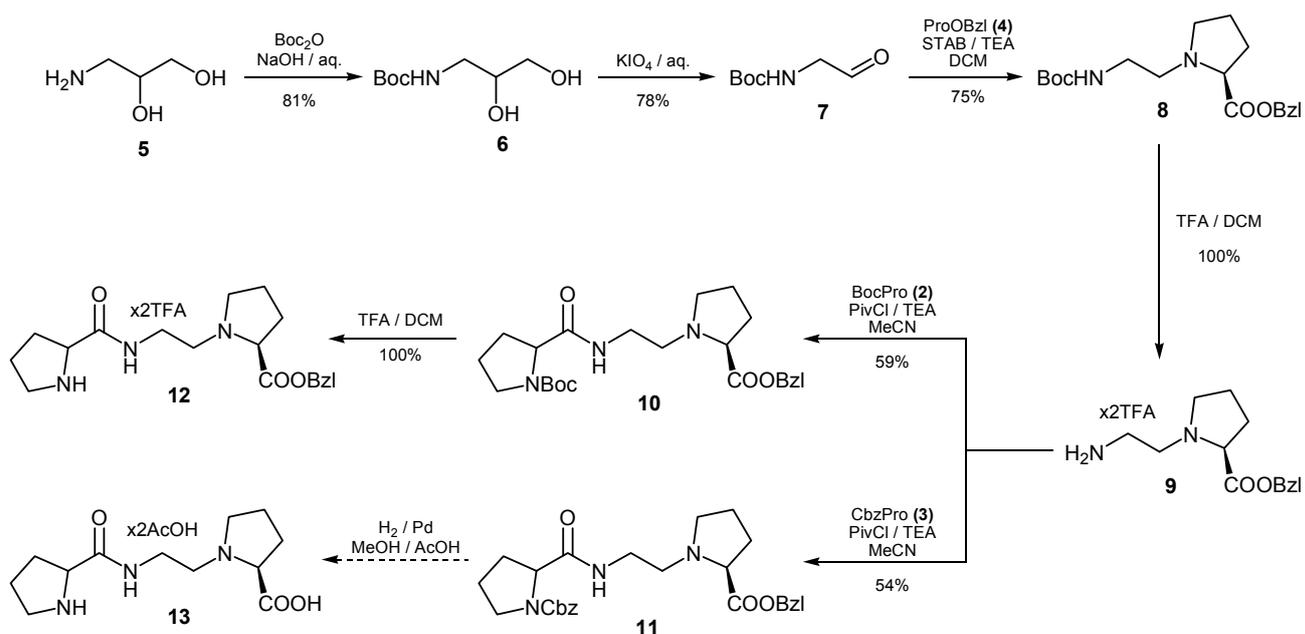


Схема 1. Схема синтеза аналога ProGlyPro.

Изменение окраски в случае соединения (2) при превышении указанного времени говорило о разрушении или модификации смешанного ангидрида защищенного пролина, что снижало выход в реакции конденсации. Уменьшение выхода на данной стадии также может быть вызвано протеканием побочной стадии циклизации нейтрализованной соли (9) с образованием циклического продукта (9a) (Схема 2). Поэтому следует избегать большого избытка третичного основания (TEA) в реакционной смеси в начальный момент времени. С другой стороны, недостаточное количество TEA приводит к неполной

конверсии активированного производного пролина и, как следствие, к более низким выходам. Поэтому мы предложили использовать шестикратный избыток третичного основания, однако, чтобы уменьшить скорость побочной реакции циклизации псевдопептида (9), TEA следует добавлять порциями, когда, согласно данным ТСХ, конверсия карбоксикомпонента приостанавливается. В процессе выделения защищенных псевдотрипептидов (10) и (11) количество водных обработок сводили к минимуму, поскольку указанные вещества достаточно хорошо растворимы в воде.

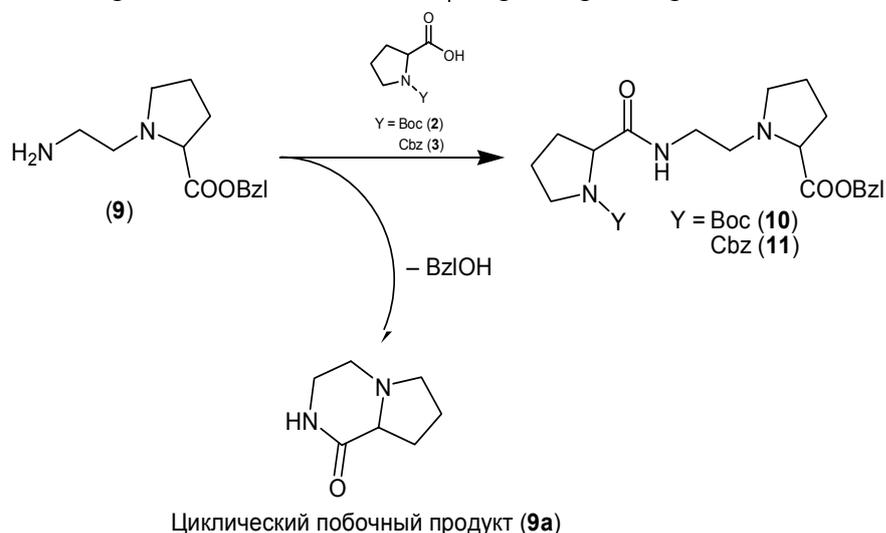


Схема 2. Образование циклического побочного продукта.

Полностью защищенные димер (8) и тримеры (10) и (11) с псевдопептидным фрагментом обладают основными свойствами из-за наличия свободной аминогруппы и третичного атома азота, поэтому для их хроматографической очистки мы использовали системы элюентов, содержащие ТЕА. Без наличия в элюирующей смеси третичного основания выделить чистый продукт из реакционной смеси нам не удалось.

Мы осуществили деблокирование соединения (10) с помощью 50% раствора TFA в DCM. По данным ТСХ реакция проходила в течение одного часа без образования побочных продуктов.

Таким образом, была отработана схема синтеза полностью защищенного псевдотрипептида – аналога ProGlyPro, а также осуществлено его пробное деблокирование.

Экспериментальная часть

Спектры ^1H -ЯМР регистрировали в дейтерохлороформе на импульсном ЯМР-спектрометре Bruker WM-300 с рабочей частотой 300 МГц.

трет-Бутилоксикарбонил-L-пролин (2), карбобензокси-L-пролин (3) и хлоргидрат бензилового эфира L-пролина (4) получали из L-пролина (1) стандартными методами [2].

Вос-аминопропандиол (6)

К охлажденному до 0°C раствору аминопропандиола (5) (12 мл, 156 ммоль) в 260 мл воды добавляли ди-трет-бутилпиридокарбонат (43 мл, 187 ммоль). Смеси давали нагреться до комнатной температуры, после чего добавляли 3.67 М раствор гидроксида натрия (85 мл) до pH среды 10.5. Реакционную массу перемешивали 12 ч, после чего охлаждали до 0°C и добавляли этилацетат (250 мл). pH водной фазы доводили до 2.5 с помощью 4 М HCl. Водную фазу экстрагировали этилацетатом (3x150 мл). Объединенные органические фракции упаривали до объема 200 мл и промывали последовательно насыщенными растворами гидросульфата калия (20 мл) и хлорида натрия (20 мл). Органическую фракцию сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли. Продукт кристаллизовали из

гексана. Выход соединения (6): 24.1 г (81%).

Вос-аминоацетальдегид (7)

К раствору Вос-аминопропандиола (6) (2.00 г, 10.5 ммоль) в 20 мл воды добавляли 2.41 г периодата калия (1.05 ммоль) и перемешивали 40 мин при комнатной температуре в атмосфере инертного газа. Реакционную смесь отфильтровывали, водную фазу экстрагировали хлороформом (6x25 мл), органическую фазу сушили сульфатом натрия и упаривали. Продукт сушили в вакууме масляного насоса и без дополнительной очистки вводили в следующую стадию. Выход соединения (7): 1.30 г (78%).

ВосGly- ψ -ProOBzl (8)

К раствору хлоргидрата бензилового эфира пролина (4) (14.4 г, 67.1 ммоль) в 30 мл дихлорметана добавляли СТАВ (20.6 г, 97.3 ммоль) и затем по каплям раствор Вос-аминоацетальдегида (7) (9.6 г, 60.4 ммоль) и триэтиламина (18.7 мл, 134.3 ммоль) в 15 мл дихлорметана. Реакционную массу перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Растворитель удаляли, остаток переупаривали с метанолом, добавляли насыщенный раствор гидрокарбоната натрия и экстрагировали этилацетатом (3x200 мл). Объединенные органические фракции сушили сульфатом натрия, упаривали и хроматографировали на силикагеле в системе хлороформ – метанол – триэтиламин, 97 : 3 : 0.01. Выход соединения (8): 15.5 г (75%). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м. д.): 1.40 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.64 (m, 2H, pyrrolidine- CH_2), 1.82 (m, 2H, pyrrolidine- CH_2), 2.25 (m, 2H, pyrrolidine- CH_2), 2.62 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2$), 3.06 (m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2$), 3.08 (m, 1H, pyrrolidine- CH), 5.25 (s, 2H, CH_2 -Ph), 5.30 (1H, ВосHN), 7.35 (s, 5H, C_6H_5).

Трифторацетат Gly- ψ -ProOBzl (9)

К раствору ВосGly- ψ -ProOBzl (8) (2.01 г, 5.77 ммоль) в 11.5 мл дихлорметана, охлажденному до 0°C , добавляли 5.77 мл трифторуксусной кислоты и перемешивали 2 ч. Растворитель удаляли на роторном испарителе (температура в бане не должна превышать 45°C во избежание разложения продукта). Без дополнительной очистки продукт использовали в следующей стадии.

Выход соединения (9): 2.7 г (количественный).

ВосProGly-ψ-ProOBzl (10)

К раствору *трет*-бутилокси-карбонилпролина (2) (0.91 г, 4.2 ммоль) в 2 мл ацетонитрила, охлажденному до -5°C , добавляли триэтиламин (0.65 мл, 4.6 ммоль), реакционную массу охлаждали до -20°C и добавляли пивалоилхлорид (0.57 мл, 4.6 ммоль). Через одну минуту реакционную массу охлаждали до -30°C и прибавляли предварительно охлажденный раствор аминокомпонента. Раствор аминокомпонента готовили следующим образом: соединение (9) (2.62 г, 5.5 ммоль) растворяли в 3.5 мл ацетонитрила, добавляли триэтиламин (1.76 мл, 12.6 ммоль), охлаждали до -10°C и через указанное время прибавляли к раствору карбоксикомпонента. По мере расходования активированного производного защищенного пролина порциями добавляли еще 4 мл триэтиламина и оставляли реакционную массу перемешиваться 12 ч. Растворитель удаляли, остаток растворяли в 15 мл этилацетата, промывали водой (2 мл), 10% раствором гидросульфата калия (2 мл), насыщенным раствором хлорида натрия (2 мл). Органическую фазу сушили сульфатом натрия, растворитель удаляли. Продукт хроматографировали на силикагеле в системе этилацетат – триэтиламин, 100 : 0.1. После отгонки органических растворителей остаток сушили в вакууме масляного насоса. Выход соединения (10): 1.1 г (59%). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м. д.): 1.40 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.64 (m, 4H, pyrrolidine_{1,2}-CH₂), 1.82 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 1.90 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 2.25 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 2.62 (m, 2H,

C(O)NHCH₂CH₂), 3.30 (m, 2H, C(O)NHCH₂CH₂), 3.08 (m, 1H, pyrrolidine₂-CH), 3.35 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 4.29 (m, 1H, pyrrolidine₁-CH), 5.25 (s, 2H, CH₂-Ph), 5.30 (1H, BocHN), 7.35 (s, 5H, C₆H₅).

CbzProGly-ψ-ProOBzl (11)

Реакцию проводили аналогично получению соединения (10), исходя из 1.05 г (4.2 ммоль) карбобензоксипролина (3). Выход соединения (11): 0.95 г (47%). Спектр ^1H -ЯМР (CDCl₃, δ , м. д.): 1.64 (m, 4H, pyrrolidine_{1,2}-CH₂), 1.82 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 1.90 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 2.25 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 2.62 (m, 2H, C(O)NHCH₂CH₂), 3.30 (m, 2H, C(O)NHCH₂CH₂), 3.08 (m, 1H, pyrrolidine₂-CH), 3.35 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 4.29 (m, 1H, pyrrolidine₁-CH), 5.25 (s, 4H, 2CH₂-Ph), 5.30 (1H, BocHN), 7.35 (s, 10H, 2C₆H₅).

Трифторацетат ProGly-ψ-ProOBzl (12)

ВосProGly-ψ-ProOBzl (10) (50 мг, 0.112 ммоль) растворяли в 0.22 мл дихлорметана, охлаждали до 0°C и добавляли трифторуксусную кислоту (0.11 мл). Через 1 ч растворитель удаляли на роторном испарителе (температура в бане не должна превышать 40°C во избежание разложения продукта) и сушили в вакууме масляного насоса. Продукт получали в виде масла. Выход соединения (12): 64 мг (количественный). Спектр ^1H -ЯМР (δ , м. д.): 2.10 (m, 4H, pyrrolidine_{1,2}-CH₂), 2.30 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 2.40 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 3.35 (m, 2H, pyrrolidine₁-CH₂), 3.40 (m, 2H, pyrrolidine₂-CH₂), 3.50 (m, 2H, C(O)NHCH₂CH₂), 3.70 (m, 2H, C(O)NHCH₂CH₂), 3.80 (m, 1H, pyrrolidine₂-CH), 4.40 (m, 1H, pyrrolidine₁-CH), 5.25 (s, 2H, CH₂-Ph), 7.35 (s, 5H, C₆H₅), 7.80 (m, 3H, NH₂⁺, NH⁺), 9.05 (s, 1H, C(O)NH).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ашмарин И.П., Каразеева Е.П. Нейрохимия. – М.: Изд-во Ин-та биомедицинской химии РАМН, 1996. – 269 с.
2. Гершкович А.А., Кибирев В.К. Химический синтез пептидов. – Киев: Наукова думка, 1992. – 360 с.
3. Kim L. Dueholm, Michael Egholm, Ole Buchardt. //Organic preparations and procedures. – 1993. – V. 25, №4. – P. 457–461.
4. Mitsunobu O. //Synthesis. – 1981. – V. 13, №1. – P. 1–28.
5. Ahmed F. Abdel-Magid, Kenneth G. Carson, Bruce D. Harris, Cynthia A. Maryanoff, Rekha D. Shah. //J. org. chem. – 1996. – V. 61, №11. – P. 3849–3862.
6. Larisa Kosynkina, Wei Wang, T. Chyan Liang. //Tetrahedron lett. – 1994. – V. 35, №29. – P. 5173–5176.

А.Х. Шуккур,
А.И.Кузнецов

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПРОПАН-1,3-ДИАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

УДК: 547.853.5.78

Конденсация формальдегида с пропан-1,3-диамином в зависимости от условий приводит к образованию димера, тримера и тетрамера *N,N'*-бис-(метилен)-пропан-1,3-диамина



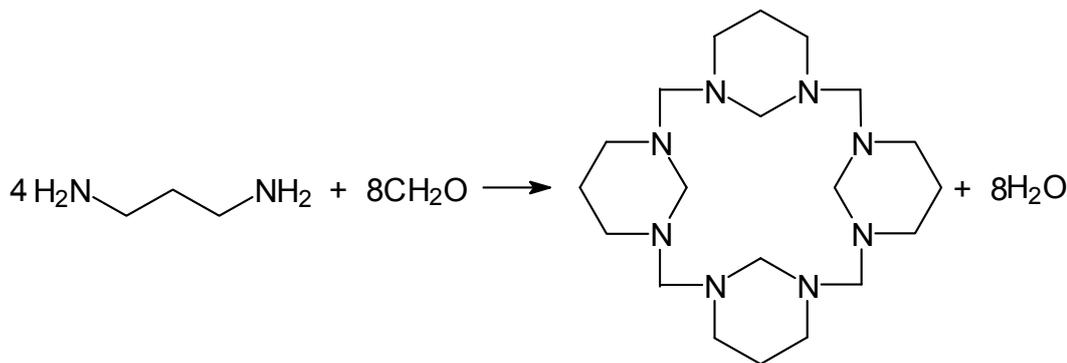
Их строение подтверждено ¹H-ЯМР и масс-спектрометрическими методами. Строение тетрамера, кроме того, установлено рентгеноструктурным анализом.

Масс-спектрометрическое изучение продуктов конденсации формальдегида с пропан-1,3-диамином показало, что эта

реакция в зависимости от условий ее проведения может приводить к образованию разных продуктов, представляющих собой димер, тример и тетрамер *N,N'*-бис(метилен)-пропан-1,3-диамина



Из этих соединений в литературе известен лишь тетрамер – 1,3,7,9,13,15,19,21 - октаазапентацикло-[17.5.1.1^{3,21}.1^{7,13}.1^{9,15}]октакозан (1). Он был получен Крассигом [1] с выходом 80% в диметилформамиде с использованием формалина в качестве источника формальдегида.

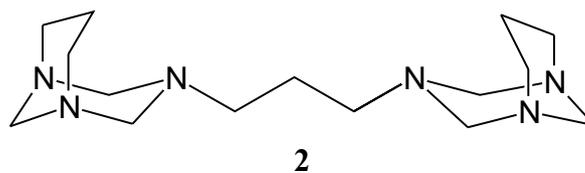


1

Мы получили этот продукт с выходом 90% путем прибавления параформальдегида к пропан-1,3-диамину и провели его рентгеноструктурное изучение, подтвердившее приписанное ему Крассигом строение (рис. 1).

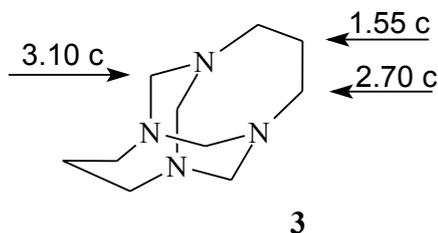
В масс-спектре тетрамера 1 наблюдаются пик молекулярного иона $\text{M}^+ + 1$ с m/z 393 (34) средней интенсивности и пики ионов, соответствующих *N,N'*-бис(метилен)пропан-1,3-диамину с m/z 99 (85), 98 (77), 97 (72), его димеру с m/z 197 (79) и тримеру с m/z 295 (48), 293 (26).

Проведя конденсацию в воде при комнатной температуре, мы получили тример *N,N'*-бис(метилен)пропан-1,3-диамина, которому была приписана структура (2).



В его масс-спектре, наблюдаются пик иона $\text{M}^+ + 1$ с m/z 295 (21) средней интенсивности и пики ионов, соответствующих *N,N'*-бис(метилен)-пропан-1,3-диамину с m/z 99 (51), 98 (34), 97 (34) и его димеру с m/z 197 (28).

Для получения димера 3 реакцию проводили в гексане при температуре не выше 40°C.



В масс-спектре димера **3** наблюдаются пик молекулярного иона $M^+ + 1$ с m/z 197 (16) средней интенсивности и пик иона с m/z 99 (66), соответствующий N,N' -бис-(метил)пропан-1,3-диамину.

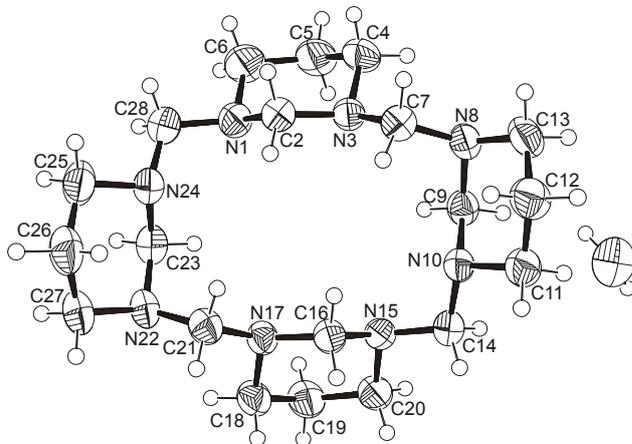


Рисунок 1. Молекулярная структура (РСА) тетрамера N,N' -бис(метил)пропан-1,3-диамина.

Экспериментальная часть

1. Спектры ^1H -ЯМР исследуемых соединений записывались на спектрометре WM-250 (Bruker) для 2–3% растворов в CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ или D_2O при частоте 230.13 МГц. Химические сдвиги протонов измерены по отношению к внутреннему эталону – тетраметилсилану.

2. Масс-спектры получали на приборе «Finnigan MRT 90» с прямым вводом образца в источник ионов, при напряжении 5.0 кВ, токе эмиссии катода 100 мкА, энергии ионизирующих электронов в 70 эВ и температуре ионизирующей камеры 200°C. В качестве стандарта использован перфторкеросин. Разрешение $M/\Delta M = 10000$. Температура системы напуска 20°C.

3. Экспериментальный материал для кристаллов получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK α -излучение, графитовый монохроматор).

4. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Пятна проявляли парами иода во влажной камере или в УФ-свете.

1,3,7,9,13,15,19,21-Октаазапентацикло-[17.5.1.1^{3,21}.1^{7,13}.1^{9,15}]октакозан (1). К 4 мл (47 ммоль) 1,3-диаминопропана при энергичном перемешивании при комнатной температуре в течение 10 мин прибавляли

2.85 г (95 ммоль) параформальдегида и продолжали перемешивание до полного растворения параформальдегида. Затем реакционную смесь упарили, остаток перекристаллизовали из изопропилового спирта. Получено 4.2 г (90%) тетрамера (**1**), т. пл. 165–166°C, по лит. данным [1] т. пл. 165–168°C (из бензола).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): **393** [$M+1$]⁺ (34), **295** (**48**), **293** (**26**), 209 (38), **197** (**79**), 126 (31), 112 (64), 105 (46), **99** (**85**), **98** (**77**), **97** (**72**), 85 (47), 84 (47), 83 (69), 71 (71), 70 (91), 69 (87), 68 (75), 59 (49), 58 (90), 57 (73), 56 (100), 55 (64), 54 (57).

Спектр ^1H -ЯМР, δ , м.д.: 1.55 уш. с. (4H, 2CCH₂C), 2.7 уш. с. (8H, 4NCH₂C), 3.10 уш. с. (8H, 4NCH₂N).

3,3'-Пропан-1,3-диилбис(1,3,5-триазабицикло[3.3.1]нонан) (2). К 8 мл (95 ммоль) 1,3-диаминопропана в 30 мл воды при энергичном перемешивании при комнатной температуре в течение 10 мин прибавляли 5.7 г (190 ммоль) параформальдегида и оставили до прекращения образования кристаллов. Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили. Получили 7.0 г (75%) тримера (**2**), т. пл. 115–116°C. Найдено, %: C 61.38; H 10.51; N 28.32. Вычислено для C₅N₂H₁₀, %: C 61.18; H 10.27; N 28.54.

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): **295** [$M+1$]⁺ (21), **197** (**28**), 195 (13), 112 (20), **99** (**51**), **98** (**34**), **97** (**34**), 85 (26), 83 (19), 71 (35), 70 (88), 69 (73), 68 (53), 59 (42), 57 (52), 56 (100), 55 (39), 54 (32).

1,3,7,9-Тетраазатрицикло[5.5.1.1^{3,9}]-тетрадекан (3). К суспензии 2.85 г (95 ммоль) параформальдегида в 25 мл гексана при энергичном перемешивании и температуре не выше 40°C прибавили 4 мл (47 ммоль) 1,3-диаминопропана. Теплый гексановый раствор декантировали, выпавший после охлаждения осадок отфильтровали. Получили 3.8 г (81.5%) димера (**3**), т. пл. 130–131°C. Найдено, %: C 61.38; H 10.51; N 28.32. Вычислено для C₅N₂H₁₀, %: C 61.18; H 10.27; N 28.54.

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): **197** [$M+1$]⁺ (16), 126 (11), 112 (17), **99** (**66**), **98** (**38**), **97** (**35**), 85 (36), 83 (17), 71 (27), 70 (89), 69 (65), 68 (44), 58 (14), 57 (38), 56 (100), 55 (24), 54 (39).

Спектр ^1H -ЯМР, δ , м.д.: 1.55 уш. с. (4H, 2CCH₂C), 2.7 уш. с. (8H, 4NCH₂C), 3.10 уш. с. (8H, 4NCH₂N).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Krassig H. // Makromol. chem. – 1956. – V. 17, №2. – P. 77-89.

А.Х. Шуккур,
А.И. Кузнецов

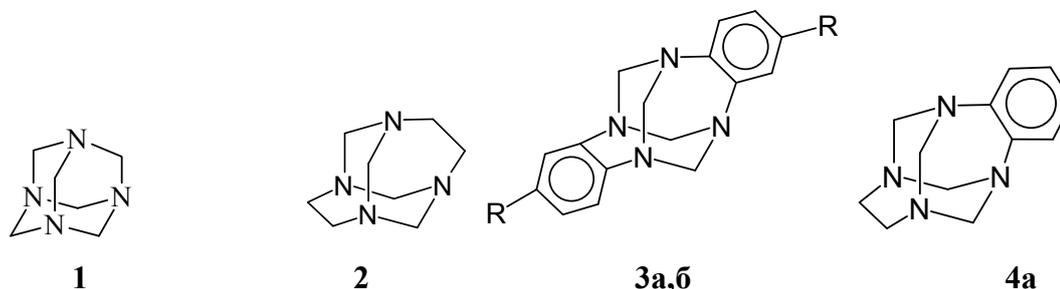
СИНТЕЗ БЕНЗОТЕТРААЗАДАМАНТАНОВ И ИХ ГОМОЛОГОВ

УДК: 547.853.5.78

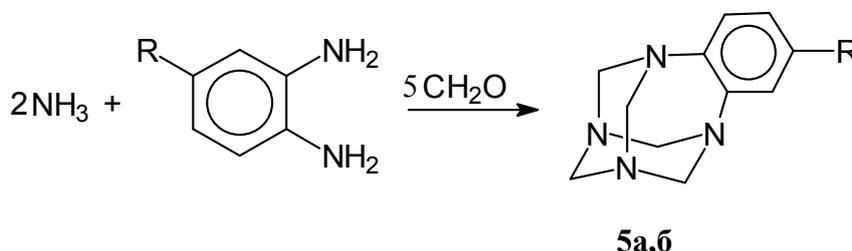
Трехкомпонентной конденсацией формальдегида со смесью аммиака с *o*-фенилендиамином впервые получен 4-бензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[3.3.1.1^{3,8}]-4-ундецен, строение которого установлено РСА и подтверждено ¹H-ЯМР и масс-спектрами.

Ранее нами было показано [1], что трехкомпонентная конденсация формальдегида со смесью *o*-фенилендиамина с

этилендиамином, наряду с известными ранее 1,3,6,8-тетра-азатрицикло[4.4.1.1^{3,8}]додеканом **2** и 4:5,8:9-дibenzo-1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]-4,8-додекадиеном **3a**, приводит к образованию 4-бензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.4.1.1^{3,8}]-4-додецена **4a**. В настоящем сообщении приводятся данные об аналогичной трехкомпонентной конденсации, в которой вместо этилендиамина используется аммиак.



a: R = H; **b:** R = CH₃



В результате конденсации формальдегида со смесью аммиака с *o*-фенилендиамином или его гомологом 4-метилбензол-1,2-диамином наряду с известными продуктами **1** и **3a** (или **3b**) образуется ранее не описанный 4-бензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[3.3.1.1^{3,8}]-4-ундецен (бензоуротропин) **5a** (или его гомолог метилбензоуротропин **5b**).

Продукты трехкомпонентной конденсации **1** и **5a** (или его гомолог **5b**) заметно различаются по летучести и растворимости в различных растворителях, что позволяет препаративно выделить и идентифицировать соединения **5a** или **5b**.

В спектре ¹H-ЯМР бензоуротропина **5a** четыре ароматических протона резонируют в виде синглета с δ 7.15 м.д., два протона метиленового мостика NCH₂N, удаленного

от бензольного кольца, резонируют в виде синглета с δ 4.7 м.д., сигналы протонов остальных четырех аминальных метиленовых групп NCH₂N проявляются в виде АВ-системы двух дублетов с центрами при δ 4.55 м.д. и КССВ J = 13 Гц.

В ¹H-ЯМР спектре метилбензоуротропина **5b** протоны метильной группы резонируют в виде синглета с δ 2.3 м.д., три ароматических протона – в виде мультиплета с δ 6.9...7.1 м.д., два протона метиленового мостика NCH₂N, удаленного от бензольного кольца, резонируют в виде дублета с δ 4.3 м.д., сигналы протонов остальных четырех аминальных метиленовых групп NCH₂N проявляются в виде АВ-системы двух дублетов с центрами при δ 4.55 м.д. и КССВ J = 13 Гц.

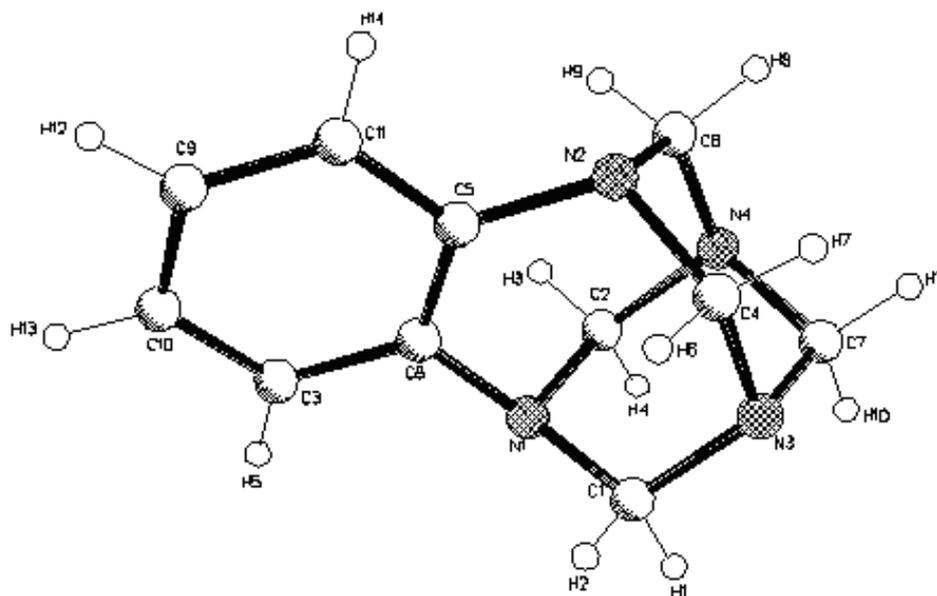


Рис. 1. Перспективный вид бензоуротропина **5a** по данным рентгеноструктурного анализа.

В масс-спектрах соединений **5a** и **5b**, кроме пиков молекулярных ионов M^+ с m/z 202 (79) (**5a**) и 216 (56) (**5b**), также наблюдаются пики ароматических продуктов ретротетразаадамантизации: 133 (78), 132 (80) и 131 (100) в спектре **5a** и 147 (71), 146 (73) и 145 (100) в спектре **5b**. Сравнивая спектры соединений **5a** и **5b** можно видеть и другое направление распада, по которому от молекулярного иона отщепляются фрагменты $CH_2N=CH_2$ и $N=CH_2$.

В ходе настоящего исследования нами были разработаны две новые, усовершенствованные методики получения **3a** и **3b** с использованием в качестве источника формальдегида параформальдегида.

Структурные аналоги уротропина, к которым относятся соединения **5a** и **5b**, представляют практический интерес, так как многие из них обладают противовирусным действием [2].

Экспериментальная часть

1. Спектры 1H -ЯМР исследуемых соединений записывались на спектрометре WM-250 (Bruker) для 2–3% растворов в $CDCl_3$, $DMSO-d_6$ или D_2O при частоте 230.13 МГц.

2. Масс-спектры получали на приборе «Finnigan MRT 90» с прямым вводом образца в источник ионов, при напряжении 5.0 кВт, токе эмиссии катода 100 мкА,

энергии ионизирующих электронов в 70 эВ и температуре ионизирующей камеры 200°C. В качестве стандарта использован перфторкеросин. Разрешение $M/\Delta M = 10000$. Температура системы напуска 20°C.

3. Экспериментальный материал для кристаллов получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор).

4. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Пятна проявляли парами иода во влажной камере или в УФ-свете.

4:5,8:9-Дибензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло [4.3.1.1^{3,8}]4,8-додекадиен (дибензотропин) (3a). К горячему раствору 5.4 г (0.05 моль) *o*-фенилендиамина в 20 мл изопропилового спирта небольшими порциями при перемешивании в течение 15 мин прибавляли 3.0 г (0.1 моль) параформальдегида и нагревали при кипении 20 мин до полного растворения параформа. Полученный после упаривания реакционной смеси продукт перекристаллизовывали из ацетона. Выход **3a**: 4.48 г (68%), белые кристаллы, т. пл. 144–146°C.

Спектр 1H -ЯМР, δ , м.д.: 4.4 с (8H, 4NCH₂N), 7.7 с (8H, аром.).

Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 264 [M^+] (35), 134 (18), 133 (75), 132 (84), 131 (100), 118

(16), 105 (13), 104 (55), 92 (21), 91 (18), 78 (44), 77 (52), 51 (44).

4:5,8:9-(4-Метил)дibenзо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]-4,8-додекадиен (3б). К нагретому до 68–70°C раствору 3 г (24 ммоль) 3,4-диаминотолуола в 15 мл изопропилового спирта при перемешивании небольшими порциями в течение 15 мин прибавляли 1.45 г (49 ммоль) параформальдегида и нагревали при кипении 15 мин до полного растворения параформальдегида. Выпавший после охлаждения реакционной смеси осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Выход **3б**: 2.8 г (78%), белые кристаллы, т. пл. 192–193°C.

Спектр ¹H-ЯМР, δ, м.д.: 2.35 с (3H, CH₃), 4.4 с (8H, 4NCH₂N), 6.9...7.1 м (6H, аром.).

Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 292 [M]⁺ (9), 147 (51), 146 (82), 145 (100), 131 (11), 118 (30), 91 (52), 77 (15), 65 (34).

4:5-Бензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундецен (бензоуротропин) (5а). К нагретому до 50°C раствору 5.4 г (50 ммоль) *o*-фенилендиамина в 32 мл (350 ммоль) 20%-ного водного раствора аммиака при энергичном перемешивании в течение 10 мин небольшими порциями прибавляли 7.5 г (250 ммоль) параформальдегида с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40°C. После полного растворения параформальдегида реакционную смесь перемешивали еще 30 мин, горячую реакционную смесь профильтровали и фильтрат оставили на

12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на фильтровальной бумаге. Получили 4.8 г (47%) **5а**, т.пл. 156–158°C (изопропанол).

Спектр ¹H-ЯМР, δ, м.д.: 4.7 с (2H, NCH₂N), 4.3...4.8 АВ (8H, 4NCH₂N, J = 13.0 Гц), 7.1 с (4H, аром.).

Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 202 [M]⁺ (79), 174 (63), 160 (25), 159 (57), 133 (78), 132 (80), 131 (100), 119 (59), 118 (28), 104 (28), 78 (44), 77 (56), 71 (48), 70 (45), 51 (41).

4:5-(4-Метил)бензо-1,3,6,8-тетраазатрицикло[4.3.1.1^{3,8}]ундецен (метилбензоуротропин) (5б). К нагретому до кипения раствору 3.0 г (24 ммоль) 3,4-диаминотолуола в 30 мл 20%-ного водного раствора аммиака при энергичном перемешивании в течение 10 мин небольшими порциями прибавляли 3.68 г (123 ммоль) параформальдегида и продолжали нагревать еще 20 мин до полного растворения параформальдегида. Реакционную смесь профильтровали, фильтрат обрабатывали горячим толуолом (3 x 20 мл). Экстракт упарили в вакууме, остаток перекристаллизовали из изопропилового спирта. Получили 2.7 г (60%) **5б**, белые кристаллы, т. пл. 162–163°C.

Спектр ¹H-ЯМР, δ, м.д.: 2.3 с (3H, CH₃), 4.3 д. (2H, NCH₂N), 4.6...4.8 АВ (8H, 4NCH₂N, J = 13.0 Гц), 6.9...7.1 м (3H, аром.).

Масс-спектр, *m/z* (I_{отн.}, %): 216 [M]⁺ (56), 188 (21), 173 (26), 147 (55), 146 (89), 145 (100), 133 (32), 118 (33), 91 (35), 76 (16), 43 (44).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Камара Кекуре, Кузнецов А.И. //Ученые Записки МИТХТ. – 2003. – Вып. 8. – С. 78-79.
2. Зубаиров М.М., Вишняков И.Ф., Котляров В.М., Кузнецов А.И. и др. //Патент РФ №2123337 от 20.12.1998.

ABSTRACT

D.V. Drobot, P.A. Shcheglov, E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva, G.V. Zimina, I.N. Smirnova, V.V. Fomichev. New generation of materials based on less-common elements

5

The overview discloses the results of development of synthetic methods and investigation of physico-chemical properties (structure, thermal, thermodynamic, electrophysical and catalytic characteristics) of a wide range of materials based on less-common elements. These involve materials prospective for application in computer memory, superionic conductors of NASICON-type phases, substrates for HTSC-films of various composition. The results of directed search and chemical design of precursors (soft chemistry routs) for fabrication of ferroelectrics, alloys and mixtures based on refractory metals of V-VII Groups in nano-dispersed state, solid solutions based on corresponding oxides and complex oxide phases are concerned

V.I.Bukin, A.M.Reznik, S.A.Semenov, E.I.Lysakova, A.G.Smirnova. Utilization of phenolic oligomeric extractants in gallium and scandium technology

16

The possibility of phenolic oligomeric extractants utilization for the gallium and scandium extraction from the industrial products of aluminium ores processing has been studied. The technological schemes of the processes have been offered

T.M Buslaeva, S.F.Belov, N.M.Bodnar, G.D.Seredina, T.I.Avaeva, E. V. Volchkova, E.V.Kopylova, N.I.Sidorenko. The physico-chemical results of chemistry and technology of platinum metals and their compounds

26

The data of investigation on chemistry and technology of platinum metals in the large years are presented. The complexes of palladium(II) with macroheterocyclic compounds are synthesized. The application of electrochemical processes for selection of platinum metals from solutions and applied of concentrate of platinum metals is shown

E.V. Volchkova, T.M. Buslaeva, A.D. Shutalev, S.S. Guravleva. Use by heterocycle derivate thioamides for selective extraction of palladium(II) from solutions HCl and HNO₃

32

The extraction of Pd(II) from acid solution HCl by derivate thioamide has been studied. The possibility separate Pd(II) and Pt(IV); Pd(II) and Ag(I) has been demonstration. The coordination mechanism extraction has been suggested

O.V.Chernyshova, V.I.Chernyshov, D.V.Drobot. The electrochemical equipment of new generation: opportunities and prospects of use

38

The article presents new generation of the electrochemical equipment realizing technologies with controllable potential. The basic differences and advantages of electrochemical complex before the existing equipment are given. Examples of application electrochemical complex in technology of rare and platinum metals are given.

E. V. Volchkova, T.M Buslaeva. Physical – chemical basic extraction of palladium from solutions HCl by hydroxyoxime and mixture of hydroxyoximes

45

The extraction of Pd(II) from solution HCl by hydroxyoxime 5-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-2-hydroxybenzylphenyloxime (ABP) and mixture of hydroxyoximes with kerosene has been studied. The technological schema of Pd extraction from solution HCl with use of ABP has been suggested. The extraction method of Pd by mixture of 10±15% 5-nonyl-2-hydroxybenzylloxim (Acorga P-50) + 5±7% trioctylamin (TOA) + 8±10% isooctanol, with high yield in wide diapasons of acidity has been suggested

- E.A. Mainicheva, O.A. Gerasko, V.P. Fedin. Polynuclear gallium and indium aquacomplexes – supramolecular compounds with organic macrocyclic cavitand cucurbit[6]uril 53
Polynuclear gallium and indium aquacomplexes were isolated as supramolecular compounds. Aquacomplexes and cucurbit[6]uril (CB[6], C₃₆H₃₆N₂₄O₁₂) molecules are linked to each other through a system of hydrogen bonds between carbonyl groups of CB[6] and aqua- or/and hydroxoligands of polycation.
- A.M. Petrova, A.G. Kasikov. Solvent extraction of rhenium from model and process solutions by tertiary amines and various spirits 60
Extraction of rhenium by tertiary amines and aliphatic alcohols of various structure from acid solutions has been studied. The technology of complex extraction recycling of stripping acid of copper – nickel production, that provides extraction of rhenium, has been proposed.
- A.N. Kochetov, L.Yu. Alikberova, K.A. Shestakov. Metals (+2) complexes with 2-acyl-derivatives of indandione 69
Complexes of Be(II), Mg(II), Zn(II), Co(II), Pd(II), Cu(II) with 2(diphenylacetyl)-indandione-1,3 and (2-phenyl-4-chlorophenylacetyl)indandione-1,3 are synthesized and studied by various methods. These compounds are isostructural inner-coordinated salts with deprotonated ligand form
- A.A. Maldzhy, R.Kh. Akchurin, A.A. Marmalyuk. Estimation of the MQW InGaAs/GaAs heterostructures stability to the formation of misfit dislocations 72
The stable, metastable and unstable regions of InGaAs/GaAs heterostructures to the formation of misfit dislocations were determined. The character of the strain distribution in the investigating samples has been estimated and the excess stress change in the quantum wells and barrier layers has been designed
- A.V. Baranov, D.I. Prokhorov, N.P. Boyarskaya, O.V. Esipova, Yu. G. Kirillova. Synthesis of a novel analogue of peptide ProGlyPro. 77
A novel analogue of the biologically active peptide ProGlyPro containing an isosteric pseudopeptide bond instead of an amide one has been synthesized.
- A.H. Shukkur, A.I. Kuznetsov. Study of condensation propane-1,3- diamine with formaldehyde 81
The condensation of formaldehyde with propane-1,3-diamine gave dimer, trimer and tetramer of N,N'-bic(methylen)-propan-1,3-diamine $CH_2=NCH_2CH_2CH_2N=CH_2$. Their structure was identified by ¹H NMR and MS spectroscopy methods. The structure of the tetramer was, moreover, identified by x-ray crystallographic method
- A.H. Shukkur, A.I.Kuznetsov. Synthesis of benzoetraazaadamantanes and their derivatives. 83
*The condensation of three-components formaldehyde and mixture of ammonia and o-phenylenediamine gave novel 4-benzo-1,3,6,8-tetraazatricyclo[3.3.1^{3,8}]-4-undecane **5 a** which was identified it's structure by x-ray crystallographic and ¹H NMR and MS spectroscopy methods*

ТРЕБОВАНИЯ

к оформлению печатных материалов, представляемых для опубликования в «Вестник МИТХТ»

1. Материалы принимаются в формате:

документ должен быть подготовлен в редакторе Microsoft Word и сохранен в формате doc. Наличие распечатанного варианта статьи обязательно (2 экземпляра, один из них должен содержать экспертное заключение и подписи авторов).

2. Файл должен содержать:

- УДК;
- название статьи (шрифт - 14, Arial, начертание - полужирный, заглавными буквами);
- инициалы, фамилию автора (авторов) – шрифт 14, Arial, начертание – полужирный;
- полное наименование должности и кафедры (организации), на которой работает (ют) автор (авторы) статьи (шрифт 12, Arial, полужирный), авторов из различных организаций обозначить звездочками;
- аннотацию (не более 250 символов) под заголовком «Аннотация» (шрифт 11, Arial, курсив) на русском языке;
- текст статьи (шрифт 12, Times New Roman);
- междустрочный интервал – одинарный;
- список использованной литературы (шрифт 12, Times New Roman), оформленный по ГОСТ 7.1-2003;

3. При оформлении просим соблюдать следующие требования:

- формат страницы А4, поля по 2 см со всех сторон;
- нумерация страниц и приложений текста должна быть сквозной;
- в тексте не должно быть двух пробелов подряд;
- перед знаком препинания пробел не ставится, после знака препинания пробел ставится обязательно;
- автоматической расстановкой переносов не пользоваться;
- рисунки и чертежи должны быть сохранены в отдельных файлах в черно- белом режиме с разрешением не менее 300 dpi, номер в имени файла должен совпадать с номером рисунка по тексту (например, Ris_1.bmp). В текстовом документе следует оставить пустые рамки для рисунков (или ссылки). При необходимости расшифровки деталей на самом рисунке дается их нумерация, все пояснения, относящиеся к деталям, помещаются под рисунком.
- Если в тексте используются формулы, тогда необходимо придерживаться следующих требований по их оформлению: редактор Microsoft Equation 3.0; размер: обычный символ 12 пт., крупный индекс 7 пт., мелкий индекс 5 пт. Если в тексте используется несколько формул, то они должны быть последовательно пронумерованы.
- Если в тексте используются таблицы, тогда необходимо придерживаться следующих требований по их оформлению: ширина таблицы не должна превышать ширины текстового поля при существующей ориентации листа. Нумерация таблиц в тексте сквозная. Каждая таблица должна быть озаглавлена.
- В тексте и при оформлении графического материала в десятичных дробях использовать точку для отделения целой части от дробной;
- Допускается архивировать текстовые документы и рисунки (rar, zip)
- Объем не более 6 стр. текста

4. В конце статьи, после основного текста и списка литературы необходимо поместить на английском языке:

- название статьи (шрифт 14, Arial, полужирный, прописными буквами);
- инициалы, фамилия автора (авторов) – шрифт 14, Arial, полужирный;
- аннотация (не более 250 символов) под заголовком «Abstract» (шрифт 11, Arial, курсив);

5. Необходимо представить контактный телефон и/или e-mail, поставить подпись и дату.

Материалы следует передавать в редакцию, расположенную: Москва, пр. Вернадского, 86, ком. Л-119, тел. 936-82-88 (понедельник 14⁰⁰–16⁰⁰, среда 16⁰⁰–18⁰⁰).