

ТАТАРЧУК Владимир Владимирович

**ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННОЙ ЭКСТРАКЦИИ
ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ И ЗОЛОТА
ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ
ИЗ НИТРАТНО-НИТРИТНЫХ И ХЛОРИДНЫХ СРЕД**

02.00.01 — неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск 2004

Работа выполнена в Институте неорганической химии
им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук

Официальные оппоненты

доктор химических наук, профессор Муринов Юрий Ильич
доктор химических наук, профессор Юхин Юрий Михайлович
доктор химических наук Миронов Игорь Витальевич

Ведущая организация

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «15» декабря 2004 г. в 10.00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Автореферат разослан « 2 » ноября 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



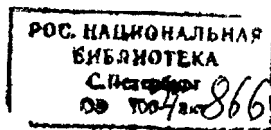
Л.М. Буянова

2005-4
20947

920440

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Благородные металлы (БМ) в силу уникальных физических и химических свойств самих металлов и их соединений имеют большое значение для техники и технологии и традиционно составляют валютные резервы государств. Золото и палладий являются наиболее востребованными среди БМ, родий — дорогим и дефицитным **платиноидом**. Повышенный спрос на БМ влечет расширение производства за счет модернизированных и новых технологий и вовлечения в переработку наряду с истощающимися традиционными минеральными ресурсами новых типов первичного и вторичного сырья. Классическая гидрометаллургическая технология аффинажа базируется на химических процессах с участием хлорокомплексов БМ, реализуемых в хлоридных водных средах. Возможности хлоридной системы в отношении модернизации технологии еще далеко не исчерпаны. В последнее время в связи с новыми типами сырья, вторичного и техногенного, появились задачи выделения благородных металлов из сложных растворов иной природы, чем хлоридные. В первую очередь это касается извлечения осколочных платиновых металлов (Pd, Rh, Ru) из отработанного ядерного топлива (ОЯТ) АЭС. Актуальность данной задачи обусловлена целесообразностью удаления осколочных платиноидов из ОЯТ для повышения экологической безопасности обращения с радиоактивными отходами и их захоронения. Кроме того, в недалекой перспективе ОЯТ рассматривается по сути как постоянно пополняемый техногенный источник палладия, родия и рутения, которые в количестве 3—30 кг/т урана содержатся в ОЯТ в качестве продуктов деления. При переработке ОЯТ применяются водные среды, которые по своей природе относятся к кислым нитратно-нитритным. Проблемы аффинажа и осколочных платиноидов послужили основанием к тому, чтобы наряду с процессами для золота и палладия в хлоридной системе исследовать процессы с участием палладия и родия в новой для химии БМ нитратно-нитритной системе. Одновременно обе системы взаимосвязаны тем, что хлоридная система видится более подходящей для глубокого аффинажа осколочных платиноидов после их первичного отделения и концентрирования из нитратно-нитритных жидких радиоактивных отходов. В ряду различных физико-химических методов хорошей основой для модернизированных и новых технологий аффинажа золота, палладия и родия является жидкостная экстракция органическими сульфидами. Как метод селективного концентрирования лабильных благородных металлов (Ag, Au, Pd) она известна более 30 лет, инертные платиновые металлы в обычных



условиях не экстрагируются. В фундаментальном плане неплохо изучена экстракция серебра из азотнокислых растворов и золота (частично палладия) из хлоридных растворов. В то же время для хлоридной системы оставался ряд важных нерешенных проблем, включая замедленность экстракции и отсутствие равновесных данных для палладия, а также неизученность побочного редокс-процесса, протекающего при экстракции золота и снижающего ее селективность. Экстракция палладия и родия в нитратно-нитритной системе, как и сама система, ранее не исследовалась. В отличие от западных компаний, которые успешно используют экстракцию палладия диалкилсульфидами в аффинаже более 15 лет, в России подобные технологии для палладия и золота отсутствуют. В связи с этим в фундаментальном плане представлялось важным комплексное изучение экстракционного процесса, включая как экстракцию, так и реэкстракцию, промывки и выделение конечных продуктов, чему при ранних исследованиях уделялось недостаточное внимание.

Таким образом, и объекты исследования (палладий, золото, родий, органические сульфиды, хлоридные и нитратно-нитритные среды), и задачи исследования (получение фундаментальной химической информации о природе и закономерностях для стадий экстракционного процесса, разработка физико-химических основ экстракционной технологии аффинажа) являются актуальными.

Цель работы. Изучение основных и побочных процессов, протекающих в фазах при экстракционном извлечении палладия, родия и золота из нитратно-нитритных и хлоридных растворов; установление и описание закономерностей влияния различных физико-химических факторов на равновесия и кинетику процессов, степень извлечения и селективность отдельных стадий; разработка на полученной фундаментальной базе основ эффективных экстракционных процессов, перспективных для использования при переработке природного, вторичного и техногенного сырья палладия, родия и золота.

Научная новизна. Применительно к новой для химии благородных металлов нитратно-нитритной системе впервые исследованы процессы, протекающие при экстракции палладия, и получены данные о динамике экстракции и реэкстракции, о закономерностях влияния природы органической среды и экстрагента, концентраций основных компонентов фаз, а также определены коэффициенты разделения палладия с сопутствующими элементами. На количественном уровне охарактеризовано состояние палладия в водных нитратно-нитритных растворах, определен кинетический ряд экстрагируемости форм нитрокомплексов. Установлен состав форм палладия, экстрагируемых органическими

сульфидами и экстрагируемых аммиаком, а также основные координационно-химические и физико-химические процессы, протекающие в фазах.

Для родия, имеющего в нитратно-нитритных средах многообразие инертных форм, предложен подход для поиска эффективных экстракционных систем, который включает в себя выявление оптимальной исходной формы родия на основе сопоставительного тестирования экстрагируемости разнозарядных форм его нитрокомплексов экстрагентами основных классов, определение наиболее эффективного экстрагента (или смеси экстрагентов) для оптимальной формы и создание условий для ее доминирования в исходном для экстракции нитратно-нитритном растворе. В результате реализации подхода установлена оптимальная для извлечения форма триаквотринитрородия, для которой найдены экстрагенты (алкиланилин и смесь дигексилсульфида с нитратом алкиланилина) и условия для эффективного извлечения. Обнаружены сильные кинетические эффекты при экстракции родия двухкомпонентными смесями экстрагентов. Исследована кинетика и обоснована гипотеза о механизме экстракции родия смесью дигексилсульфида и нитрата алкиланилина.

Применительно к традиционной хлоридной системе получены новые данные по химии процессов экстракции палладия и золота, которые дополняют результаты, достигнутые предшествующими исследователями. Для палладия разработан подход к определению больших констант экстракции на основе изучения сопряженных равновесий анионообменной экстракции тетрахлоропалладат-ионов и комплексообразования с диалкилсульфидами в органической фазе. Получен массив новых данных о константах образования и экстракции, установлены закономерности влияния на константы эффектов органической среды и строения диалкилсульфидов, для описания которых предложены эмпирические уравнения, учитывающие донорные и пространственные свойства экстрагента и характеристики полярности разбавителя.

Для золота исследована кинетика и установлен механизм побочного процесса, снижающего селективность извлечения из-за окисления органических сульфидов до сульфоксидов золотом(III). Выявлено и описано влияние на скорость побочного процесса строения диалкилсульфидов, а также эффектов универсальной и специфической сольватации экстрагируемых соединений золота. Показана целесообразность использования ароматических разбавителей, которые за счет специфической сольватации способствуют подавлению побочного процесса.

Синтезированы и выделены из растворов при исследованиях неизвестные ранее соединения палладия $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]$, $[\text{Pd}(\text{Bz}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Pd}(\text{Bz}_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$, Bu, Bz — бутил и бензил, и $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$. Предложены новые способы получения β -модификации *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. Впервые определена кристаллическая структура для $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$, $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Практическая значимость. Применительно к задаче выделения осколочного палладия из отработанного ядерного топлива АЭС обоснована комбинированная экстракционно-электрохимическая схема, включающая в себя два экстракционных цикла для извлечения и глубокой очистки палладия. Схема опробована в лабораторных условиях на имитационных нитратно-нитритных растворах палладия и ряда сопутствующих элементов.

Для увеличения скорости медленной экстракции палладия органическими сульфидами в хлоридной системе разработаны процессы, в которых эффект ускорения достигается за счет межфазного катализа ониевыми солями, добавляемыми в органическую фазу (соли аминов и ЧАО) или генерируемыми в ней при введении алкилгалогенидов (сульфониевые соли). Изучена химия процессов при аммиачной реэкстракции палладия и предложены способы выделения палладия из аммиачных реэкстрактов.

Для палладия и золота в хлоридной системе обоснованы условия проведения экстракционных операций и глубокой очистки от серебра и других примесей. Результаты исследований послужили физико-химической основой для экстракционных процессов, пригодных к использованию отдельно или в составе гидрометаллургических схем аффинажа золота и палладия из концентратов благородных металлов. Процессы экстракционного аффинажа золота и палладия сульфидами нефти из растворов гидрохлорирования успешно испытаны в укрупненном масштабе на предприятии МГПЛГИ «Анgeo» (Магадан) и Красноярском заводе цветных металлов.

На защиту выносятся:

- подход к определению констант экстракции и способы ускорения экстракции палладия в хлоридной системе;
- подход к поиску эффективных экстракционных систем и результаты исследования экстрагируемости инертных форм нитрокомплексов родия в нитратно-нитритной системе;

— кинетические механизмы побочного редокс-процесса при экстракции золота органическими сульфидами и экстракции родия смесью дигексилсульфида с нитратом алкиланилина;

— равновесные данные о комплексообразовании палладия(II) с азотистой кислотой в азотнокислых водных растворах и с органическими сульфидами при экстракции из хлоридных растворов;

— экспериментальные данные, закономерности физико-химических процессов и их описание при экстракции и реэкстракции палладия в хлоридной и нитратно-нитритной системе;

— новые способы выделения и синтеза соединений палладия(II) и (IV), состав, кристаллическая структура и некоторые свойства новых комплексных соединений палладия(II) с органическими сульфидами и аммиаком;

— условия проведения экстракционных операций, состав экстракционных систем, схемы экстракционных процессов для извлечения и аффинажа золота и палладия, включая осколочный палладий, и результаты укрупненных и лабораторных испытаний.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзном совещании «Исследования по технологии экстракционного разделения неорганических веществ» (Апатиты, 1986), XIII, XIV, XVI, XVII Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Свердловск, 1986; Новосибирск, 1989; Екатеринбург, 1996; Москва, 2001), IX, X, XI, XII Конференциях по экстракции (Адлер, 1991; Уфа, 1994; Москва, 1998, 2001), I Международном симпозиуме «Проблемы комплексного использования руд» (Санкт-Петербург, 1994), IV Российской конференции по радиохимии (Озерск, 2003), а также на международных конференциях International Solvent Extraction Conference ISEC'88, ISEC'90, ISEC'99 (Moscow, 1988; Kyoto, 1990; Barcelona, 1999), 2nd International Conference on Hydrometallurgy ICHM'92 (Changsha, 1992).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 24 статьи в рецензируемых изданиях и тезисы 20 докладов на конференциях и совещаниях отечественного и международного уровня, получены один патент РФ и одно авторское свидетельство.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 291 странице, содержит 63 рисунка и 71 таблицу. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), изложения и обсуждения экспериментальных результатов (гл. 2, 3, 4, 5), выводов, списка цитируемой литературы (303 наименования) и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Анализ литературных сведений (гл. 1) показал, что, в основном, исследована экстракция из соляно- и азотнокислых растворов, причем последние служили в качестве модельных во всех работах, связанных с поиском экстрагентов для осколочных палладия и родия из ОЯТ. Такая имитация среды реальных высокоактивных растворов не адекватна, поскольку наряду с HNO_3 (2-3 моль/л) они содержат радиолитическую HNO_2 (до 10 ммоль/л) и, следовательно, по природе являются кислыми нитратно-нитритными. Комплексообразование Pd(II) и Rh(III) с HNO_2 в азотнокислых растворах и экстракция из них ранее не изучались. Экстрагентов, обеспечивающих высокую степень извлечения и селективность, для родия в литературе не представлено, для золота (среда HCl) и палладия (HCl , HNO_3) наиболее эффективны органические сульфиды. Для экстракции из хлоридных растворов неисследованным оставался побочный процесс окисления сульфидов до сульфоксидов золотом(III), приводящий к снижению селективности, и отсутствовали равновесные данные (константы экстракции и закономерности их изменения) для палладия, что обусловлено фактической необратимостью экстракции, а также ее замедленностью.

Глава 2. ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ В НИТРАТНО-НИТРИТНОЙ СИСТЕМЕ

Состояние палладия в кислых нитратно-нитритных растворах

В нитратных растворах при отсутствии гидролиза основной формой является аква-ион Pd^{2+} , нитратокомплексы не образуются. В нитратно-нитритных растворах на основе 2-3 моль/л HNO_3 в диапазоне равновесных концентраций $[\text{HNO}_2] = 0-10$ ммоль/л происходит ступенчатое образование моно- и динитро-форм ($n = 1, 2$)



Константы равновесий найдены равными $\lg \beta_1^* = 3,56$ ($\sigma_{\lg \beta_1^*} = 0,04$) и $\lg \beta_2^* = 7,69$ ($\sigma_{\lg \beta_2^*} = 0,01$). Оценки $\lg \beta_3^* \approx 8,7$ и $\lg \beta_4^* \approx 8,6$ получены с привлечением литературных сведений о полном замещении X^- на NO_2^- в $[\text{PdX}_4]^{2-}$, где $\text{X} = \text{Cl}$ и Br . Распределение форм в нитратно-нитритных растворах в зависимости от $[\text{HNO}_2]$ представлено на рис. 1.

Ступенчатые константы $K_1^* = \beta_1^*$ и $K_2^* = \beta_2^*/\beta_1^*$ имеют ход $K_1^* < K_2^*$, противоположный обычной последовательности $K_1 > K_2$ для

галогенидных комплексов, что обусловлено наличием в составе лиганда двух атомов кислорода. Аналогичная закономерность отмечена в литературе для комплексообразования палладия с OH^- — $K_2/K_1 \approx 1,3$ при $I = 0,1$. Несколько большая относительная устойчивость динитро-формы ($K_2^*/K_1^* \approx 3,7$) по сравнению с дигидроксо- может быть связана с дополнительной стабилизацией за счет образования внутримолекулярных водородных связей между атомами водорода и кислорода координированных молекул воды и нитрит-ионов, соответственно, в *транс*- $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_2)_2]$.

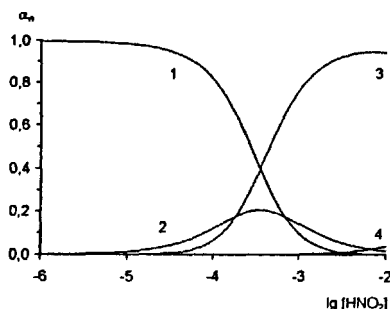


Рис. 1. Распределение долей форм $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_n]^{2-n}$ при $I = 2,5 \text{ HNO}_3$: $n = 0$ (1), 1 (2), 2 (3) и 3 (4)

Комплексообразование при экстракции палладия

Известно, что из хлоридных и нитратных растворов органические сульфиды экстрагируют молекулярные формы комплексов $[\text{PdL}_2\text{X}_2]$, где $\text{L} = \text{R}_2\text{S}$ и $\text{X} = \text{Cl}$ или NO_3 . Аналогичная форма ($\text{X} = \text{NO}_2$) извлекается из водного раствора $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$. Состав соединений, экстрагируемых из нитратно-нитритных сред, установлен в результате физико-химического исследования и сопоставления свойств экстрактов и органических растворов эталонных комплексов. Для этого синтезированы индивидуальные соединения с дибутил- и дибензилсульфидом: $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$ (I), $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$ (II), $[\text{Pd}(\text{Bu}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]$ (III), $[\text{Pd}(\text{Bz}_2\text{S})_2(\text{NO}_2)_2]$ (IV), $[\text{Pd}(\text{Bz}_2\text{S})_2(\text{NO}_3)_2]$ (V), — и получены новые данные о некоторых их свойствах (ЭСП, ИК, КР, термолиз). Состав синтезированных комплексов подтвержден данными химического анализа и колебательной спектроскопии. Соединения III–V выделены впервые. Соединение II является жидкостью, остальные продукты синтеза — кристаллические вещества. На примере комплекса I впервые для данного типа соединений определена молекулярная и кристаллическая структура: $a = 9,848(2)$, $b = 10,831(2)$, $c = 12,253(3) \text{ \AA}$; $\alpha = 102,52(3)$, $\beta = 101,09(3)$, $\gamma = 89,98(3)^\circ$, $V = 1250,5(4) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$, $M = 490,99$, $d_{\text{выч}} = 1,304 \text{ г/см}^3$.

Установлено, что присутствующие в нитратно-нитритном растворе аква-ион и нитро-формы Pd(II) извлекаются органическими сульфидами

с различной скоростью и кинетический ряд экстрагируемости форм имеет вид $\text{Pd}^{2+} \ll [\text{Pd}(\text{NO}_2)_2] \ll [\text{PdNO}_2]^+$, причем разница скоростей для пар смежных форм этого ряда достигает 1,5-2 порядков. В результате большей лабильности $[\text{PdNO}_2]^+$ первоначально экстрагируется преимущественно форма $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)]$. В органической фазе эта форма, как показало спектрофотометрическое исследование и сопоставление спектров экстрактов и эталонных комплексов, диспропорционирует на $[\text{PdL}_2(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)_2]$. Изучена кинетика обратного процесса копропорционирования, константа скорости установления данного равновесия — $k_n = (9,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ($t_{1/2} \approx 12 \text{ мин}$) при 25 °С.

Стехиометрическое соотношение $\text{L/Pd} = 2$, одинаковое для всех форм $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)_n(\text{NO}_3)_{2-n}]$, $n = 0-2$, подтверждено экстракционным методом при насыщении органической фазы палладием: $\text{L/Pd} = 2,00 \pm 0,02$ ($\text{L} = \text{CH}$ — сульфиды нефти) и $2,17 \pm 0,09$ (ДОС — диоктилсульфид).

Образование экстрагируемых соединений палладия в нитратно-нитритной системе, также как в хлоридной (литературные данные), происходит в водной фазе. Установлено, что палладий не экстрагируется разбавителями из водных растворов, тогда как органические сульфиды и экстрагируемые комплексы в небольшой степени распределяются в водную фазу. Оценки эффективных констант распределения составляют $K_{\text{ДХ}} \approx 8 \cdot 10^4$ (для смеси $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)_n(\text{NO}_3)_{2-n}]$, $n = 0-2$, $\text{L} = \text{ДОС}$, разбавитель — триэтилбензол, ТЭБ), $K_{\text{ДЛ}} \approx 3 \cdot 10^4$ (ДОС) и $2 \cdot 10^3$ (суммарно для органических сульфидов СН). При равновесном состоянии экстракционной системы ~99,999 % к о м п $[\text{PdL}_2(\text{NO}_2)_n(\text{NO}_3)_{2-n}]$ и - ходится на органическую фазу. В паре экстрагентов ДОС и СН ди-/-октилсульфид благодаря длинным алифатическим радикалам является более гидрофобным. Полученная для него оценка $K_{\text{ДЛ}}$ (вода // ТЭБ) согласуется с известными величинами $\sim 5 \cdot 10^5$ и $\sim 2 \cdot 10^5$ для систем вода // тетрахлорметан (гептан). В состав СН входят сульфиды с парафиновыми и нафтеновыми (циклопарафиновыми) радикалами, различающимися строением и длиной углеводородных цепей. За счет фракции сульфидов, менее гидрофобных, чем ДОС, СН в большей степени распределяются в водную фазу.

Таким образом, идентифицированы все существенные для материального баланса формы палладия(II) в водной и органической фазах, а также установлены основные процессы, протекающие в фазах, применительно к новой для химии палладия нитратно-нитритной системе:

- межфазное распределение экстрагента
 $\{\text{L}\}_{\text{в}} = \{\text{L}\}_{\text{о}};$

- **комплексобразование в водной фазе**
 $\{Pd^{2+} + nHNO_2 = [Pd(NO_2)_n]^{2-n} + nH^+\}_B$
 $\{[Pd(NO_2)_n]^{2-n} + (2 - n) NO_3^- + 2L \rightarrow [PdL_2(NO_2)_n(NO_3)_{2-n}]\}_B$;
- **межфазное распределение экстрагируемых комплексов**
 $\{[PdL_2(NO_2)_n(NO_3)_{2-n}]\}_B = \{[PdL_2(NO_2)_n(NO_3)_{2-n}]\}_O$;
- **координационное диспропорционирование-копропорционирование в органической фазе**
 $\{2[PdL_2(NO_2)(NO_3)] = [PdL_2(NO_2)_2] + [PdL_2(NO_3)_2]\}_O$.

Скорость экстракции в целом лимитируется замещением координированных молекул воды в $[Pd(NO_2)_n]^{2-n}$ на L, которое, несмотря на лабильность комплексов палладия, протекает относительно медленно из-за низкой в водной фазе концентрации экстрагента $[L]_B$. Более высокая реакционная способность $[Pd(H_2O)_3(NO_2)]^+$ по сравнению с *транс*- $[Pd(H_2O)_2(NO_2)_2]$ и $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ объясняется транс-эффектом группы NO_2^- для мононитро-формы. Остальные процессы являются обратимыми и быстрыми, равновесия межфазного распределения для экстрагента и экстрагируемых комплексов сильно смещены вправо.

Экстракционное концентрирование палладия

Применительно к проблеме осколочного палладия его извлечение из высокоактивных водно-хвостовых растворов переработки ОЯТ требуется проводить количественно на одной ступени экстракции и быстро (за несколько секунд) для снижения радиохимической нагрузки на экстрагент и разбавитель, при концентрировании в несколько раз для минимизации объема вторичных жидких отходов и с факторами химической очистки от сопутствующих элементов $>10^5—10^7$.

Установлено, что лучшими разбавителями для органических сульфидов при экстракционном концентрировании палладия в нитратно-нитритной системе являются ароматические углеводороды (в частности, триэтилбензол), которые обеспечивают теоретическую, отвечающую стехиометрии экстрагируемых соединений $[PdL_2(NO_2)_n(NO_3)_{2-n}]$, емкость органических фаз вплоть до 90 г/л Pd (выше не проверялось), в то время как в случае парафиновых и смешанных разбавителей она ограничена на уровне 1-2 г/л Pd, превышение которого приводит к выделению экстрагируемых соединений в индивидуальную третью (вторую органическую) фазу. Хлорированные и нитрованные углеводороды как разбавители не приемлемы для радиохимической технологии.

При близкой координационной способности исследованных сульфидов (диоктил-, дигексил- (ДГС), бензилоктилсульфид и СИ) для экстракции наиболее значимо такое их свойство, как гидрофобность, которая проявляется в величинах констант распределения экстрагента и экстрагируемых комплексов. Повышение гидрофобности экстрагента приводит, с одной стороны, к уменьшению скорости экстракции, свидетельствуя о контроле процесса реакциями в водной фазе, с другой, — к снижению предельной остаточной (равновесной) концентрации палладия в рафинате. Экстракция палладия из нитратно-нитритных растворов протекает фактически необратимо ($E_{Pd} \rightarrow 100\%$) и во много раз быстрее, чем из нитратных и хлоридных сред. Скорость экстракции возрастает с увеличением концентрации экстрагента и с уменьшением степени его насыщения палладием, кислотность водной фазы и температура существенного влияния не оказывают.

Эффективность ДОС, ДГС и СН, пригодных для технологии, в нитратно-нитритной системе одинаково высока. Несмотря на некоторые различия, в оптимальных условиях ($C_L = 0,3$ моль/л, интенсивное перемешивание) они обеспечивают 10-кратное концентрирование и полноту ($E_{Pd} > 99\%$, эффективный $D_{Pd}^* \sim 10^3—10^4$) извлечения палладия ($C_{Pd} = 0,1—0,7$ г/л) за короткое время контакта фаз (3—10 с).

Селективность экстракции

Высокая избирательность сульфидов по отношению к палладию при экстракции из растворов сложного состава в нитратно-нитритной системе показана на примере ряда элементов, сопутствующих ему в водно-хвостовых растворах и неблагоприятных для отделения или имеющих большое содержание (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Коэффициенты разделения при экстракции СН (ДОС)

М	$\lg \beta_{Pd,M}$	М	$\lg \beta_{Pd,M}$	М	$\lg \beta_{Pd,M}$
Ag	1,1	Se	>6,9	Mo	6,4
Ru	>5,3	Sb	>7,0 (>6,3)	Zr	>7,3
Rh	>6,4	Fe	7,4 (7,9)	La	>6,7
Te	>8,0	Ni	>7,1 (>7,2)		

Коэффициенты разделения Pd с платиновыми металлами (Ru, Rh), La, Mo, Sb и Se имеют величину $\beta_{Pd,M} > 10^6$, Fe, Ni, Zr и Te — $\beta_{Pd,M} > 10^7$, взаимного влияния элементов не обнаружено. Диалкилсульфиды (ДОС) и сульфиды нефти практически не различаются по селективности.

Наиболее трудноотделяемым от палладия элементом при экстракции является серебро ($\beta_{\text{Pd,Ag}} \sim 10^1$). Для очистки от Ag рекомендована промывка экстракта разбавленным водным раствором Na_2SO_4 или сульфаминовой кислоты, в результате чего большая его часть (~90 %) переходит в промывды, палладий практически не затрагивается (<0,1—1,6 %). Полная отмывка серебра в нитратно-нитритной системе затруднена.

Для глубокой очистки палладия обоснован дополнительный экстракционный аффинаж из солянокислой среды. При этом серебро следует удерживать в растворе, осадок AgCl недопустим. С увеличением концентрации хлорид-ионов в водной фазе растворимость серебра возрастает $C_{\text{Ag}} = K_S \cdot C_{\text{Cl}}$ за счет равновесия $\{\text{AgCl}\}_{\text{тв}} + \{\text{Cl}^-\}_{\text{в}} = \{\text{AgCl}_2^-\}_{\text{в}}$ и солевого эффекта ($I = C_{\text{Cl}}$) — $\lg K_S = -4,46 + 0,286 \cdot I$, а экстракция, согласно равновесию $\{\text{AgCl}_2^-\}_{\text{в}} + \{\text{L}\}_{\text{о}} = \{\text{AgLCl}\}_{\text{о}} + \{\text{Cl}^-\}_{\text{в}}$, уменьшается: $D_{\text{Ag}} = K_{\text{ex}} \cdot C_{\text{L}}/C_{\text{Cl}}$ и $\lg K_{\text{ex}} = -0,752 - 0,219 \cdot I$. Оптимальна концентрация $C_{\text{Cl}} = 4$ моль/л. В этих условиях коэффициенты распределения имеют уровень $D_{\text{Ag}} \sim 10^{-3}$ и $D_{\text{Pd}}^* \sim 10^2$, что обеспечивает разделение с коэффициентом не хуже, чем $\beta_{\text{Pd,Ag}} \sim 10^5$.

Реэкстракция палладия в нитратно-нитритной системе

В нитратно-нитритной системе высокие показатели степени реэкстракции имеют водные растворы тиомочевины, роданида и бикарбоната аммония и аммиака. По скорости реэкстракции и сохранению фазовой устойчивости системы предпочтителен аммиак, водные растворы которого с концентрацией 1-2 моль/л обеспечивают 4—8-кратное концентрирование и количественную реэкстракцию (>99 %) палладия из экстрактов на основе диалкилсульфидов и сульфидов нефти всего за 3-4 с времени контакта фаз.

При реэкстракции аммиаком из экстрактов на основе ДОС и СН для водной фазы методом насыщения найдено стехиометрическое соотношение $\text{NH}_3/\text{Pd} = 3,8-4,0$, близость которого к 4 свидетельствует о том, что основной формой Pd(II) в реэкстракте является $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Небольшая тенденция к занижению связана с тем, что в условиях насыщения (низкой равновесной концентрации $[\text{NH}_3]$) наряду с $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ образуется также форма $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

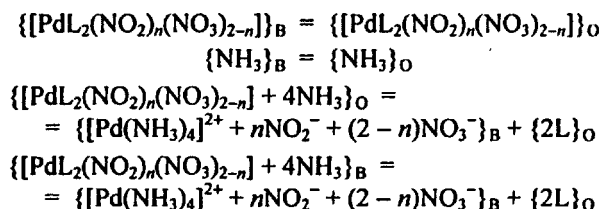
Распределение аммиака между слабополярным растворителем и водой подчиняется закономерности $[\text{NH}_3]_{\text{о}} = K_{\text{DZ}} \cdot a_m$, где $[\text{NH}_3]_{\text{о}}$ — молярная концентрация в органической фазе, a_m — моляльная активность аммиака в водной фазе, K_{DZ} — константа распределения. Константа K_{DZ} уменьшается примерно в 2 раза при переходе от толуола к ТЭБ (табл. 2).

Константы межфазного распределения аммиака в системах
вода//ТЭБ (I) и вода//толуол (II)

Система	T, °C	C _{нн} , моль/л	K _{DZ} ·10 ³ , кг/л
I	25	1—14	2,1 ± 0,2
II	20	1—12	3,90 ± 0,07
	25	2—12	4,2 ± 0,2
	30	2—10	4,7 ± 0,2

Для системы вода//хлороформ при 20 °C известна величина $K_{DZ} = 0,037$ кг/л. Таким образом, K_{DZ} изменяется симбатно с сольватирующей способностью растворителей, уменьшаясь в ряду хлороформ > толуол > триэтилбензол. Зависимость K_{DZ} от температуры выражена слабо.

На основании установленного состава форм комплексов палладия в экстракте $[PdL_2(NO_2)_n(NO_3)_{2-n}]$ и в реэкстракте (при избытке аммиака) $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ и межфазного распределения экстрагента, экстрагируемых комплексов и аммиака процесс реэкстракции может быть представлен в виде следующей физико-химической схемы



Прямым подтверждением взаимодействия в органической фазе служит факт моментального образования осадка соли тетрамина палладия при смешивании сульфидного экстракта Pd(II) с растворителем, насыщенным аммиаком. Серебро также реэкстрагируется аммиаком.

Экстракционный процесс для извлечения и аффинажа осколочного палладия

Процесс состоит из двух экстракционных циклов, которые включают в себя одноступенчатые операции экстракции палладия сульфидами нефти, промывки экстрактов водными растворами кислот и реэкстракции водным аммиаком. Первый цикл служит для концентрирования и отделения палладия от основной массы всех сопутствующих элементов, кроме серебра. Цель второго цикла — глубокая очистка палладия,

что достигается за счет экстракционного аффинажа из солянокислой среды, из которой серебро СН не извлекается. Связь между циклами осуществляется с помощью электрохимических операций совместного осаждения Pd и Ag на инертном катоде из аммиачного реэкстракта 1-го цикла и последующего их анодного растворения в 4 моль/л HCl (исходный раствор для 2-го цикла). На завершающем этапе очищенный палладий выделяется из реэкстракта 2-го цикла в виде осадка *транс*-дихлородиаммина.

Лабораторная проверка на имитационном нитратно-нитритном растворе Pd, Ag, Sb, Se и Te показала воспроизводимость и высокую эффективность отдельных экстракционных и электрохимических операций ($E_{Pd} \geq 99\%$) и процесса в целом (сквозное извлечение — 97-98 % при 40-кратном концентрировании). Содержание всех примесей в палладии определяется величиной контрольного («холостого») опыта и находится на уровне не выше $10^{-5}\%$. Работа по осколочному палладию получила положительный отзыв европейских экспертов в рамках проекта МНТЦ № 1052-98.

Глава 3. ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ В НИТРАТНО-НИТРИТНОЙ СИСТЕМЕ

Для растворов родия характерно многообразие инертных форм, имеющих различные химические свойства. Очевидно, что для эффективного извлечения требуется его переводение в одну оптимальную форму, которая хорошо экстрагируется и удобна для получения в результате несложной обработки исходного раствора. В связи с этим при исследованиях применен подход, который состоит из нескольких этапов. На первом этапе по результатам тестирования экстрагируемости разнорядных форм экстрагентами основных классов в стандартных условиях выявляется оптимальная исходная форма родия. Затем для нее определяется наиболее эффективная экстракционная система с использованием как индивидуальных, так и смешанных экстрагентов. На заключительном этапе изучаются условия и оцениваются показатели, характеризующие экстракцию.

Экстрагируемость разнорядных форм родия

Потенциальными формами Rh(III) в кислых нитратно-нитритных растворах являются мооядерные формы $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{NO}_2)_n]^{3-n}$, $n = 1-6$, и полиядерные катионы типа $[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH}\mu\text{-NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, в которых

часть терминальных молекул H_2O может замещаться на NO_2^- . Состав форм меняется во времени вследствие кислого гидролиза (акватации), константа скорости для 1-й ступени акватации ($n = 6$) — $k_1 \approx 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ($t_{1/2} \approx 80 \text{ ч}$). В растворах ~ 3 моль/л HNO_3 относительно устойчива (в течение недели) форма *цис*- $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, которая может быть получена в качестве доминирующей как сверху (гидролиз анионных форм), так и снизу (нитрование оксидами азота катионных форм).

Экстракция катионных форм родия малоперспективна, так как моноядерные катионы инертны к координационным экстрагентам, полиядерные вообще не экстрагируются. Катионообменные экстрагенты, работоспособные в сильноокислых средах, отсутствуют.

Анионные нитро-формы родия хорошо извлекаются анионообменными экстрагентами из водных растворов, в частности нитратом тетраоктиламмония (ТОАН, $D_{\text{Rh}} > 500$ для $n = 6$). Экстракция несколько увеличивается с уменьшением заряда формы ($n = 6 \rightarrow 4$), но резко подавляется конкурирующим действием ионов нитрата — $D_{\text{Rh}} = 0$ при $\text{C}_{\text{NO}_3} = 3$ моль/л. В практическом плане глубокая денитрация реальных растворов трудноосуществима.

В отношении координационной экстракции неустойчивые анионные формы не имеют преимущества перед $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, именно эта форма является оптимальной. Сопоставительное тестирование координационных экстрагентов, включая трибутилфосфат, дигексилсульфид и сульфоксид (ДГСО), триоктилфосфиноксид, триоктиламиноксид (ТАО), трифенилфосфин (ТФФ) и октиланилин (ОА), в различных условиях (разбавитель, кислотность водной фазы, концентрация экстрагента, температура, время экстракции) показало, что наиболее эффективны ТАО, ТФФ и ОА. Предпочтение отдано октиланилину и его техническому аналогу алкиланилину (АА), которые доступны и зарекомендовали себя как удобные для использования экстрагенты при анализе благородных металлов в хлоридных средах.

Экстракция родия алкиланилинами

Алкиланилины как первичные амины являются слабыми основаниями. В экстракционных системах в зависимости от кислотно-основных условий они находятся в слабополярной среде органической фазы в молекулярной (В) и/или солевой (BHNO_3) формах. Константа гетерогенного равновесия образования BHNO_3 найдена равной $(1,43 \pm 0,02) \cdot 10^3 \text{ (л/моль)}^2$ при 18°C и ионной силе $I = 3,2 \text{ NaNO}_3$. Независимо от формы АА экстракция родия из растворов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ протекает

координационно. Как и в случае палладия и сульфидов, кинетика экстракции родия контролируется его взаимодействием с АА в водной фазе. Для преодоления инертности родия требуется высокая концентрация экстрагента (1 моль/л) и повышенная температура (35 °С). На экстракцию сильно влияет кислотность водной фазы, количественное извлечение ($E_{Rh} = 96-98 \%$) за приемлемое время контакта фаз (5 мин) достигается в узком диапазоне pH от 1,2 до 3,5, вне этого диапазона извлечение резко снижается.

С использованием алкиланилина возможно отделение Rh от неблагородных элементов ($\lg \beta_{Rh,M} > 2$, $M = Sb, Se, Te, Mo, La, Fe$) и частично от Ru и Ag. Палладий экстрагируется АА на 2-4 порядка лучше родия. Отделения Ag и Pd от Rh можно достичь на стадии реэкстракции за короткое время, поскольку эти металлы в отличие от родия быстро и полностью реэкстрагируются аммиаком.

Экстракция смесями экстрагентов

Исследованы двухкомпонентные смеси широко доступных координационных экстрагентов, относящихся по природе донорного атома к классам сера- (ДГС и ДГСО), азот- (АА и оксим АСОРГА Р5100) и кислородсодержащих (ТБФ) соединений. Концентрация каждого из компонентов составляла 1 моль/л (50 % для ТБФ), разбавителем являлся псевдокумол. Экстракция родия из растворов $[Rh(H_2O)_3(NO_2)_3]$ протестирована для случаев низкой (0,06 моль/л) и высокой (3 моль/л) концентрации HNO_3 при постоянной ионной силе водной фазы $I = 3N(Na)NO_3$, температуре 35 °С и времени контакта фаз 5 мин.

В отличие от растворов индивидуальных экстрагентов, которые практически не извлекают родий, за исключением АА в исходной форме нитрата алкиланилина ($E_{Rh} \approx 76 \%$ при

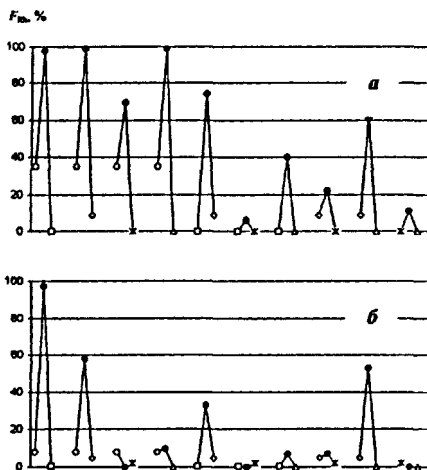
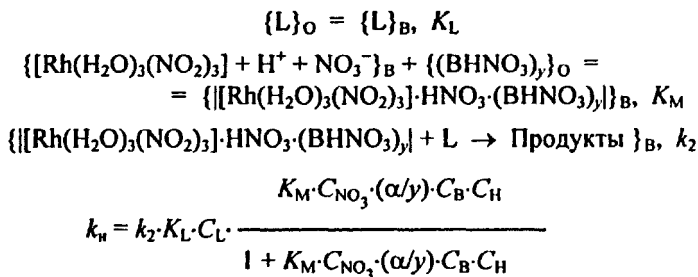


Рис 2 Эффекты смесей экстрагентов C_{HNO_3} (моль/л) 0,06 (а) и 3 (б), $\circ$ ААННО₃, $\square$ ДГС, $\diamond$ ДГСО, * Р 5100, $\triangle$ ТБФ, $\bullet$ смесь

0,06 моль/л HNO_3), смеси экстрагентов лучше извлекают родий. При низкой кислотности водной фазы существенный эффект показывают практически все смеси за исключением тех, в которых одним из компонентов является оксим Р5100 (рис. 2, а). Степень извлечения 98-99 % Rh обеспечивают смеси AAHNO_3 с ДГС, ДГСО и ТБФ. При высокой кислотности, представляющей практический интерес, заметный эффект демонстрируют смеси $\text{AAHNO}_3 + \text{ДГСО}$ ($E_{\text{Rh}} \approx 58\%$), ДГС + ДГСО (33 %) и ДГСО + ТБФ (53 %) (рис. 2, б). Уникальной экстракционной способностью обладает смесь AAHNO_3 с ДГС, которая и при высокой кислотности водной фазы извлекает до 97 % родия.

Кинетика и механизм экстракции родия смесью ДГС и AAHNO_3

Экстракция родия смесью ДГС и AAHNO_3 формально представляет собой процесс $\{\text{Rh}\}_{\text{В}} \rightarrow \{\text{Rh}\}_{\text{О}}$, которому отвечает наблюдаемая константа скорости k_n (с^{-1}). При фиксированных концентрациях AAHNO_3 ($C_{\text{В}} = 1$ моль/л) и HNO_3 ($C_{\text{Н}} = 3$ моль/л) k_n зависит от концентрации ДГС прямо пропорционально — $k_n = k_2^* \cdot C_{\text{Л}}$. Эффективная константа скорости второго порядка $k_2^* = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с). В отличие от этого зависимости k_n от концентраций AAHNO_3 ($X = \text{В}$) и HNO_3 ($X = \text{Н}$) при фиксированных $C_{\text{Л}} = 1$, $C_{\text{Н}} = 3$ или $C_{\text{Л}} = 1$, $C_{\text{В}} = 1$ моль/л отвечают закономерности $k_n = k_2^* \cdot K^* \cdot C_{\text{X}} / (1 + K^* \cdot C_{\text{X}})$, где $k_2^* = (2,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$ и $(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $K^* = 2,1 \pm 0,4$ и $2,2 \pm 0,8$ л/моль. В противоположность негативному эффекту азотной кислоты на экстракцию родия индивидуальным AAHNO_3 скорость экстракции смесью ДГС и AAHNO_3 монотонно возрастает при увеличении концентрации HNO_3 . Для описания предложена гипотеза, которая учитывает образование ассоциатов $(\text{BHNO}_3)_y$ и промежуточного продукта между $(\text{BHNO}_3)_y$, HNO_3 и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, имеющего мицеллярную природу:



где α и y — мольная доля и средняя степень ассоциации для $(\text{BHNO}_3)_y$.

Кинетическая модель соответствует экспериментальным зависимостям. Как представляется, для реализации предлагаемого механизма необходимо, чтобы один из компонентов смеси экстрагентов имел склонность к ассоциации (мицеллообразованию) и кислотно-основным взаимодействиям с HNO_3 и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, а другой являлся сильным лигандом для родия и не обладал выраженной основностью, которая снижала бы концентрацию его координационно-активной формы в кислой водной среде. Среди протестированных смесей AAHNO_3 с различными координационными экстрагентами (см. рис. 2) последнему требованию наилучшим образом отвечает ДГС. Из-за наличия кислотно-основных свойств у функциональных групп $\text{S}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$ и $\text{N}-\text{OH}$ сульфоксид, ТБФ и оксим в качестве вторых компонентов смеси эффективны только при экстракции родия из водной фазы с низкой концентрацией HNO_3 . Вероятно, по аналогичному механизму протекает экстракция родия и раствором индивидуального нитрата алкиланилина в разбавителе. При этом роль координационного экстрагента L выполняет молекулярная форма алкиланилина (В). Оптимальное для скорости экстракции родия соотношение концентраций форм алкиланилина наблюдается в диапазоне рН водной фазы от 1,2 до 3,5. Вне этого диапазона скорость экстракции падает: при $\text{pH} < 1,2$ из-за снижения концентрации [В], при $\text{pH} > 3,5$ — вследствие уменьшения $[(\text{BHNO}_3)_j]$.

Образованию мицелл $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3] \cdot \text{HNO}_3 \cdot (\text{BHNO}_3)_j$, вероятно, благоприятствуют донорно-акцепторные взаимодействия между атомами водорода и кислорода H_2O , NO_2 , HNO_3 и $(\text{BHNO}_3)_j$. В более широком плане подобные взаимодействия характерны, в целом, для ацидогидратосольватов солей металлов на основе нейтральных кислородсодержащих экстрагентов. Возможно, поэтому использование смесей ДГС + ТБФ, ДГС + ТБФ и ДГС + ДГС*i*-акже приводит к увеличению скорости извлечения родия, но эффект для них существенно ниже, чем для смесей экстрагентов с AAHNO_3 (см. рис. 2).

Глава 4. ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ И ЗОЛОТА В ХЛОРИДНОЙ СИСТЕМЕ

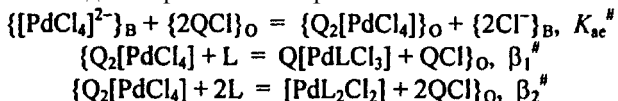
Константы равновесия экстракции палладия

В солянокислых растворах при $C_{\text{Cl}} > 1$ моль/л Pd(II) имеет одну форму $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, экстракция сульфидами описывается уравнением



Прямое определение K_{ex}° объективно затруднено, что обусловило отсутствие таких данных в литературе. В связи с этим предложен подход,

основанный на изучении удобных для измерения сопряженных равновесий анионообменной экстракции $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ солью амина или ЧАО (QCl) и замещения лигандов в органической фазе:



Присутствие QCl не оказывает существенного влияния на свойства органической среды, поэтому $K_{\text{ac}}^\# \cdot \beta_2^\# = K_{\text{ex}}^\# \approx K_{\text{ex}}^\circ$. Массив констант, найденных для дигексил-, 3-бутенилбутил- (ББС), дибензил- (ДБнС) и дифенилсульфида (ДФС), представлен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Константы равновесий замещения и экстракции
(QCl — триоктиламмонийхлорид)

L	Разбавитель	$\lg K_{\text{ac}}^\#$	$\lg \beta_1^\#$	$\lg \beta_2^\#$	$\lg K_{\text{ex}}^\#$
ДГС	CHCl_3	$3,66 \pm 0,04$	$3,28 \pm 0,06$	$5,9 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$
ДГС	CCl_4	$4,85 \pm 0,03$	$3,27 \pm 0,02$	$4,4 \pm 0,1$	$9,3 \pm 0,1$
ДГС	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_3$	$5,87 \pm 0,01$	$2,73 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,3$	$9,2 \pm 0,3$
ДГС	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$5,82 \pm 0,02$	$2,63 \pm 0,02$	$3,6 \pm 0,3$	$9,4 \pm 0,3$
ББС	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$5,82 \pm 0,02$	$2,61 \pm 0,02$	$3,3 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,1$
ДБнС	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$5,82 \pm 0,02$	$1,72 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$
ДФС	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$5,82 \pm 0,02$	$-2,8 \pm 0,2$	$(-8,2)$	$(-2,4)$

Координационная способность органических сульфидов включает в себя донорную способность атома серы и пространственные свойства. Обе характеристики, как установлено, определяются соответствующими суммами констант Тафта для углеводородных радикалов $\Sigma\sigma^*$ (индуктивный эффект) и ΣE_s^0 (стерический эффект), которые являются справочными данными. В связи с небольшим изменением индуктивного и стерического эффекта в ряду диалкил- и циклоалкилсульфидов при числе углеродных атомов в радикале $n \geq 4$ координационные свойства таких экстрагентов как ДОС, ДГС и СН близки. То же имеет место для 3-бутенилбутилсульфида, поскольку двойная связь достаточно удалена от атома серы. Для ароматических сульфидов (ДБнС, ДФС) негативный пространственный эффект за счет объемного бензольного кольца увеличивается для ДФС, а донорная способность серы снижается, особенно резко также в случае ДФС из-за p, π -сопряжения электронов серы и ароматической системы фенильных радикалов. Ухудшение координационных свойств экстрагентов в ряду $\text{ДГС} \sim \text{ББС} > \text{ДБнС} \gg \text{ДФС}$ вызывает уменьшение величины $K_{\text{ex}}^\#$. При этом выполняется корреляция $\lg K_{\text{ex}}^\# = a_0 + a_1 \cdot \Sigma\sigma^* + a_2 \cdot \Sigma E_s^0$, $a_0 = 4,4 \pm 0,7$, $a_1 = -4,4 \pm 0,8$ и $a_2 = -3,1 \pm 0,6$.

Аналогичный анализ известных данных по экстракции серебра десятью сульфидами различного строения показал, что $a_0 = 2,1 \pm 0,9$, $a_1 = -2,8 \pm 1,5$ и $a_2 = 0,06 \pm 1,5 \approx 0$ и корреляция фактически имеет вид $\lg K_{ex} = a_0 + a_1 \cdot \Sigma \sigma^*$. Особенность для серебра, несомненно, связана с существенно меньшим негативным влиянием на комплексообразование пространственного взаимодействия лигандов в линейных комплексах $[L-Ag-L]NO_3$ по сравнению с квадратными $[PdL_2Cl_2]$. При использовании аргумента $\chi_L^M = a_1 \cdot \Sigma \sigma^* + a_2 \cdot \Sigma E_s^0$ с подстановочными величинами для **L** и **M** = **Pd** и **Ag** и относительных координат, когда началом отсчета служат данные для **L** = ДГС, точки лежат на прямой линии ($\lg K_{ex,L}^M - \lg K_{ex,ДГС}^M$) = $(\chi_L^M - \chi_{ДГС}^M)$ (рис. 3).

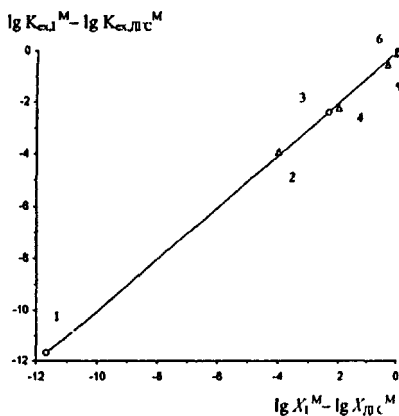


Рис. 3. Зависимость констант экстракции Pd и Ag от координационной способности органических сульфидов: 1 — ДФС (Pd), 2 — ДФС (Ag), 3 — ДБнС (Pd), 4 — октилфенил- (Ag), 5 — метилгептил- (Ag), 6 — ДГС, ББС (Pd) и ДГС, ДОС, дибутил-, пропилбутил-, бутилгептил-, про-пилгептил- и этилгексил- (Ag)

Среда оказывает слабое влияние на величину $\lg K_{ex}^{\#}$, наблюдается лишь тенденция ее снижения при уменьшении сольватирующей способности разбавителя в ряду хлороформ > толуол > тетрахлорметан ~ псевдокумол (см. табл. 3). С привлечением известных данных по межфазному распределению диэтилсульфида (ДЭС) и по экстракции серебра ДГС и ДОС и золота(III) диамильсульфидом (ДАС) установлены корреляции константы с параметрами полярности разбавителей Гильдебранда и Димрота вида $\lg Y = a_0 + a_1 \cdot \delta^2 + a_2 \cdot E_T$, где Y — константа экстракции металла или распределения сульфида. Как при экстракции металлов, так и при распределении ДЭС эффекты растворителей за счет параметра δ^2 , судя по близким значениям коэффициентов $a_1 \sim 0-0,04$, находятся на одном невысоком уровне. Для экстракции палладия и распределения ДЭС они сопоставимы с эффектом от E_T ($a_2 \sim 0-0,05$). В отличие от этого при экстракции серебра и золота влияние растворителей посредством E_T ($a_2 \sim 0,3$) на порядок выше, чем за счет δ^2 . Экстрагируемый квадратный комплекс *транс*- $[PdL_2Cl_2]$ является симметричным молекулярным соединением и в силу этого не обладает постоянным дипольным моментом. При его сольватации исключены взаимодействия по типу

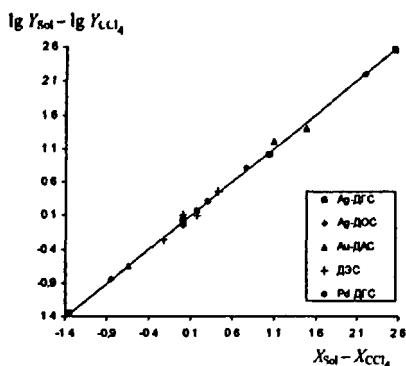
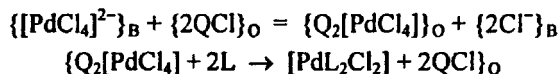


Рис. 4. Корреляция констант экстракции Pd(II), Ag(I), Au(III) и межфазного распределения ДЭС с сольватирующей способностью разбавителей

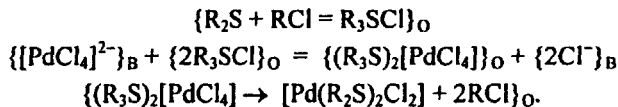
систем с CCl_4 в качестве разбавителя, имеет место соотношение $(\lg Y_{\text{sol}} - \lg Y_{\text{CCl}_4}) = (a_1 \cdot \delta^2 + a_2 \cdot E_T)_{\text{sol}} - (a_1 \cdot \delta^2 + a_2 \cdot E_T)_{\text{CCl}_4} = (X_{\text{sol}} - X_{\text{CCl}_4})$ (рис. 4).

Ускорение экстракции палладия, концентрирование, селективность

Медленная кинетика экстракции палладия органическими сульфидными ($\text{L} = \text{R}_2\text{S}$) может быть улучшена каталитическим способом за счет введения в органическую фазу субстехиометрических добавок солей алкиламмония (QCl)



или генерации соли алкилсульфония *in situ* за счет добавки алкилхлорида



При этом время экстракции сокращается в 6—16 раз. Влияние температуры на некаталитическую экстракцию выражено слабо, при ее повышении от 25 до 35 °C скорость некаталитической экстракции возрастает в 1,5 раза.

Как и в нитратно-нитритной системе, в хлоридной лучшими разбавителями являются ароматические углеводороды (ТЭБ). Каталитическая экстракция по сравнению с обычной позволяет извлекать палладий за

диполь—растворитель, которые вносят наиболее существенный вклад в сумму ван-дер-ваальсовых взаимодействий, и наблюдается $a_2 \sim 0$ и $a_2 \cdot E_{\text{T, sol}} \sim 0$. В отличие от $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ асимметричные молекулы Et_2S , $\text{Cl}-\text{AuCl}_2-\text{L}$ и ионные пары $(\text{AgL}_2^+, \text{NO}_3^-)$ обладают постоянным дипольным моментом. В соответствии с этим сольватация увеличивается в ряду $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2] \sim \text{L} \ll [\text{AuLCl}_3] \sim [\text{AgL}_2]\text{NO}_3$.

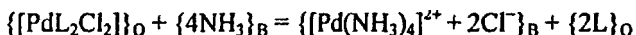
В относительных координатах, когда нулем отсчета служат данные для экстракционных

меньшее число ступеней и с большей степенью концентрирования. Высокий уровень эффективного $D_{Pd}^* \sim 10^2 - 10^3$ достигается за время 6—10 мин за счет использования оптимальной концентрации экстрагента (СН, ДГС, ДОС), соответствующей диапазону исходной C_{Pd} , что создает возможность концентрирования в широких пределах $1 < V_B/V_O < D_{Pd}^* \sim 10^2$.

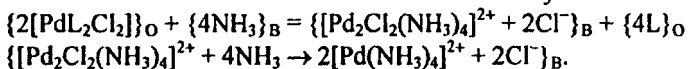
При каталитической экстракции имеет место небольшое снижение избирательности, но высокий уровень коэффициентов разделения сохраняется: $\beta_{Pd,M} > 10^4$ для $M = Pt, Rh, Ir, Ru, Sb, Bi$ и $> 10^3$ для Se, Te . Для большей селективности извлечения палладия иридий и рутений следует поддерживать в степени окисления M^{III} , а в случае селена и теллура нецелесообразно использование в составе органической фазы непредельных и кислородсодержащих органических соединений. Золото количественно экстрагируется вместе с палладием независимо от обычного или каталитического варианта процесса. Разделение этих металлов возможно за счет избирательной реэкстракции. Серебро при аффинаже природных концентратов в хлоридной системе отделяется от раствора БМ в виде осадка $AgCl$ вместе с твердой фазой (кеком) на стадии вскрытия гидрохлорированием. Небольшие количества, присутствующие в растворимой форме $[AgCl_2]^-$, органическими сульфидами практически не извлекаются.

Реэкстракция и выделение палладия из аммиачных растворов

В результате физико-химического исследования установлено, что реэкстракция палладия водным аммиаком при высокой концентрации $C_{NH_3} = 0,1 - 10$ моль/л происходит в форме тетрамина ($\lg K_r \sim 0,4$)



При $C_{NH_3} < 0,1$ моль/л первоначально реализуется локальное и частичное равновесие образования биядерной формы ($\lg K_r = 4,6 \pm 0,3$), которая более медленно превращается в тетрамин из-за затрудненности разрушения хлоридных мостиков при низкой C_{NH_3}



В ряде случаев при высоком содержании Pd в экстракте и $C_{NH_3} > 6$ моль/л реэкстракция сопровождается образованием третьей фазы, которая представляет собой смесь двух кристаллических фаз $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ (60 %) и $\{[Pd(NH_3)_4]_3[Pd(NH_3)_3Cl]_2\}Cl_8$ (40 %, новое соединение), пропитанных органическим раствором, что затрудняет их растворение в водной фазе. Для предотвращения третьих фаз в водный

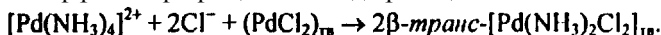
аммиак следует вводить NH_4HCO_3 , количество которого подбирается опытным путем.

Аммиачная реэкстракция характеризуется высокой скоростью (время < 5 мин) и полным извлечением палладия ($>99\%$) за одну ступень. Для абсолютного концентрирования до 100 г/л Pd рекомендуется применение раствора ~ 6 моль/л NH_3 с добавкой 30 г/л NH_4HCO_3 .

Обоснованы нетрадиционные подходы к выделению палладия из аммиачных растворов в виде различных аминопалладатов Pd(II) и (IV) и получены новые данные о составе и свойствах этих соединений.

При упаривании растворов основным продуктом является кристаллическая фаза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с примесью α -*транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$. Последнее соединение выделено и структурно охарактеризовано впервые: $a = 10,521(1)$, $c = 16,866(2)$ Å, $V = 1866,9(3)$ Å³, пр. гр. $P4_2/nmc$, $Z = 2$, $d_{\text{ввч}} = 2,122$ г/см³, — оно изоструктурно известному аналогичному соединению Pt(II).

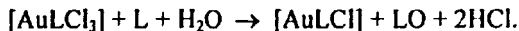
Способ осаждения твердым хлоридом палладия не требует использования посторонних реагентов и является первым примером получения β -модификации *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ химическим путем, а не в результате полиморфного превращения α -модификации:



Способ выделения окислением аммиачного раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ «царской водкой» представляет собой также и новый простой способ синтеза $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (выход $> 90\%$), для которого определены неизвестные ранее кристаллографические параметры: $a = 7,454(2)$, $c = 7,930(3)$ Å, $V = 440,6$ Å³, пр. гр. $I4/mmm$, $Z = 2$, $d_{\text{ввч}} = 2,384$ г/см³. Это соединение изоструктурно платиновой соли Гро.

Кинетика и механизм побочного процесса при экстракции золота

Экстракция $[\text{AuCl}_4]^-$ диалкилсульфидами происходит в форме $[\text{AuLCl}_3]$ и сопровождается побочным процессом окисления сульфида до сульфоксида (ЛО) золотом(III) в органической фазе (индекс фазы опущен)



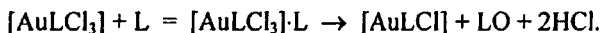
Когда в органической фазе $C_{\text{Au}} \ll C_{\text{L}}$, C_{w} (концентрация растворенной воды), а сульфоксид искусственно не вводится, реакция имеет первый порядок, $k_{\text{н}} = k_1 \cdot C_{\text{L}}$, вода не принимает участия в скорость-лимитирующей стадии. Кинетические параметры приведены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

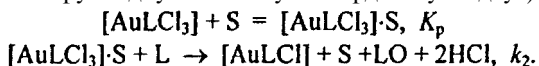
Кинетика восстановления Au(III) ДГС в различных растворителях

Среда (ε)	T, К	k ₁ , л/(моль с)	ΔH [‡] , кДж/моль	ΔS [‡] , Дж/(моль К)
C ₆ H ₅ CH ₃ (2,379)	293	(7,9 ± 2,1)·10 ⁻⁴	49,8 ± 0,5	-134,8 ± 1,6
	303	(1,3 ± 0,3)·10 ⁻³		
	313	(3,1 ± 0,9)·10 ⁻³		
C ₇ H ₁₆ (1,924)	293	(1,2 ± 0,2)·10 ⁻³	39,3 ± 0,2	-166,2 ± 0,6
	303	(2,3 ± 0,4)·10 ⁻³		
	313	(3,6 ± 0,1)·10 ⁻³		
CCl ₄ (2,238)	293	(2,7 ± 0,2)·10 ⁻³	37,3 ± 0,2	-166,9 ± 0,5
	303	(4,3 ± 0,1)·10 ⁻³		
	313	(7,6 ± 0,6)·10 ⁻³		
CHCl ₃ (4,806)	293	(1,8 ± 1,1)·10 ⁻²	40,6 ± 1,1	-141,0 ± 3,5
	303	(2,1 ± 1,2)·10 ⁻²		
	313	(5,6 ± 2,6)·10 ⁻²		
C ₈ H ₁₇ OH (10,38)	293	(5,12 ± 0,03)·10 ⁻²	46,8 ± 0,3	-109,4 ± 1,1
	303	(1,14 ± 0,09)·10 ⁻¹		
	313	(1,86 ± 0,01)·10 ⁻¹		

Механизм реакции включает предравновесие координации L по аксиальной координате квадратного [AuLCl₃] и редокс-превращение промежуточного комплекса



Влияние растворителя (гептан, CCl₄, CHCl₃, октанол) согласуется с универсальным эффектом среды для реакции между двумя дипольными частицами ([AuLCl₃] и L) и описывается эмпирическим уравнением $\lg k_1 = a + b \cdot (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$, $a(\sigma_a) = -4,13 (0,09)$ и $b(\sigma_b) = 6,6 (0,3)$ при 20 °С, которое соответствует теоретическому уравнению Лейдлера—Эйринга. Ароматические растворители (S) специфически сольватируют [AuLCl₃] с образованием комплексов такого же строения как промежуточные соединения. Из-за конкуренции L и S за аксиальную координату процесс в ароматических растворителях затормаживается в 2 раза ($k_2/k_1 \approx 0,5$, табл. 5), что указывает на статистический характер явления (S блокирует одну аксиальную координату из двух)



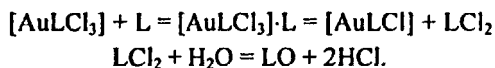
Величина K_p изменяется симбатно с π-донорной способностью аренов, которую принято характеризовать потенциалом ионизации (I) их молекул (табл. 5).

Кинетика восстановления **Au(III)** ДГС в смесях гептана и аренов
($T = 303 \text{ K}$, $k_1 = (2,24 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$ в гептане)

S (I, эВ)	$k_2 \cdot 10^3$, л/(моль с)	K_p , л/моль
C_6H_6 (9,23)	$1,03 \pm 0,04$	176 ± 17
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (8,82)	$1,16 \pm 0,02$	452 ± 57
$n\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (8,45)	$1,02 \pm 0,02$	541 ± 60
$o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (8,56)	$1,07 \pm 0,04$	523 ± 94
$m\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ (8,56)	$0,98 \pm 0,02$	717 ± 119

В ряду сульфидов k_1 (среда CCl_4 , $T = 313 \text{ K}$) увеличивается в порядке ДФС ($-\lg k_1 = 4,48$), ДБНС ($2,62 \pm 0,02$), бензилоктилсульфид ($2,45 \pm 0,01$), дипропилсульфид ($2,33 \pm 0,08$), ДГС ($2,12 \pm 0,03$) и определяется в равной степени индуктивными и стерическими эффектами радикалов: $-\lg k_1 = (3,17 \pm 0,42) + (0,83 \pm 0,44) \cdot \Sigma\sigma^* + (0,63 \pm 0,33) \cdot \Sigma E_S^0$.

При условии $C_{\text{Au}} \sim C_{\text{W}}$ или $C_{\text{Au}} < C_{\text{LO}}$ (искусственное введение ДГСО) проявляется обратимость побочного процесса. Это обусловлено тем, что при редокс-распаде промежуточного комплекса первоначально образуется диалкилдихлорид серы(IV), который далее гидролизуеться, и все стадии по природе являются равновесными



В результате проведенных исследований обоснован выбор ароматических углеводородов, в частности ТЭБ в качестве технического разбавителя, способствующего растворимости экстрагируемых соединений и подавлению побочного процесса. Для практических целей извлечения и аффинажа золота в хлоридной системе рекомендован раствор 0,3 моль/л СН, который обеспечивает предельную емкость органической фазы до 60 г/л Аи и его количественную экстракцию (>99 %) па одной ступени при небольшом времени контакта фаз (5 мин) в широком диапазоне концентраций золота (1—40 г/л) и хлорид-ионов (1—6 моль/л HCl) в исходном водном растворе. Экспериментально подтверждена высокая эффективность всех операций экстракционного процесса в отношении золота, включая наряду с экстракцией кислотную и водную промывки экстракта и реэкстракцию в щелочной раствор сульфита натрия. Показана возможность глубокой очистки золота от серебра как наиболее неблагоприятной примеси и получения кондиционного порошка металлического золота (<0,01 % Ag).

Глава 5. УКРУПНЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Для палладия и золота предложена экстракционная система на основе растворов сульфидов нефти в триэтилбензоле или парафиновом разбавителе (керосин, парафины нефти), модифицированном изооктанолом. Такие составы раствора экстрагента, использование ускоряющей добавки ГАБЛХ для палладия и совместная экстракция **Pd(II)** и **Au(III)** с последующим разделением при реэкстракции ранее не применялись

Экстракционный аффинаж золота испытан в укрупненном масштабе на предприятии МГПЛГИ «Анgeo» (г. Магадан) на примере растворов гидрохлорирования гравииоконцентратов месторождений Школьное, Нявленга и Агат золотокварцевого и золотосеребряного типа. Процесс проводился в режиме противотока фаз и состоял из операций экстракции золота раствором СН в ТЭБ (2 ступени), кислотной и водной промывки экстракта (по 1 ступени), реэкстракции золота щелочным раствором **Na₂SO₃** (2 ступени), водной и кислотной промывки регенерированного экстрагента (по 1 ступени). Степень извлечения составила 99,8-99,9 % для экстракции и 99,7-99,8 % для реэкстракции, сквозное извлечение из растворов гидрохлорирования в порошок металлического золота, выделенный из реэкстракта, — **99,7-99,9 %**, чистота **Au** — не менее **99,99 %** (отвечает марке ЗЛА-1П), содержание **Ag** — $2 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-5}$ %.

Процесс каталитической экстракции палладия в виде отдельного узла и в составе комплексной гидрометаллургической схемы испытан в режиме противотока фаз на Красноярском заводе цветных металлов применительно к раствору гидрохлорирования «тяжелого сплава». Схема узла включала в себя экстракцию палладия (и золота) раствором СН и каталитической добавки ТАБАХ в керосине, модифицированном 2-этилгексанолом (5 ступеней), кислотную промывку экстракта (2 ступени), реэкстракцию золота водным раствором **Na₂S₂O₃** (3 ступени), водную промывку органической фазы (2 ступени), аммиачную реэкстракцию палладия (4 ступени), водную и кислотную промывку регенерированного экстрагента (по 2 ступени). Степень извлечения **Au** составила ~100 %, **Pd** — около 99 % (без добавки ТАБАХ ~50 %), существенной потери селективности при каталитической экстракции не наблюдается.

Эффективность предложенной экстракционной системы для получения чистого золота и палладия подтверждена также в результате лабораторной переработки образцов ряда нетрадиционных концентратов, полученных из отходов и бедного первичного золотосодержащего сырья региона Западной Сибири, Алтая и Урала, и вторичного сырья в виде электронного лома конденсаторов (**Pd**) и микросхем (**Au**).

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведено систематическое исследование физико-химических процессов, имеющих место при экстракции палладия и родия с использованием диалкилсульфидов и сульфидов нефти, в неизученных ранее нитратно-нитритных системах. Получены новые данные по химии процессов экстракции палладия и золота в хлоридных системах, которые дополняют известные сведения.

2. Применительно к нитратно-нитритным системам впервые изучено комплексообразование палладия с азотистой кислотой в азотно-кислых водных средах, определены константы равновесий образования форм нитрокомплексов палладия, выявлен кинетический ряд экстрагируемости форм. Установлены состав экстрагируемых соединений и основные координационно-химические процессы, протекающие в фазах. Синтезированы кристаллические аналоги экстрагируемых бис-сульфидных нитро-, нитрато- и смешанных нитронитратокомплексов палладия с дибутил- и дибензилсульфидом, включая 3 неизвестных ранее, получены новые данные об их свойствах, впервые определена кристаллическая и молекулярная структура для *транс-динитро-бис-дибутилсульфидпалладия*.

3. Разработаны основы для корректного систематического исследования процессов координационной экстракции родия с использованием подхода, учитывающего многообразие форм родия, их инертность и необходимость трансформации в одну оптимальную для экстракции форму. Установлено, что в нитратно-нитритной системе оптимальной формой является цис-триаквотринитрородий. Впервые обнаружены сильные кинетические эффекты при экстракции родия смесями органических сульфидов с экстрагентами, обладающими основными свойствами. Исследована кинетика и обоснована гипотеза о механизме экстракции родия из азотнокислых растворов триаквотринитрородия наиболее эффективной смесью дигексилсульфида с нитратом алкиланилина.

4. В хлоридной системе для палладия предложено два способа ускорения медленных процессов экстракции сульфидами за счет межфазного катализа органическими солями, а также разработан подход и на его основе впервые определены константы равновесий комплексообразования палладия с диалкилсульфидами в органических средах и константы экстракции. Установлены закономерности влияния природы экстрагента и разбавителя на константы экстракции, для количественного описания закономерностей предложены эмпирические уравнения с использованием

справочных данных об индуктивных и стерических константах Тафта для радикалов диалкилсульфидов и о параметрах полярности разбавителей Димрота и Гильдебранда.

5. Впервые систематически исследована аммиачная резэкстракция палладия из сульфидных экстрактов, идентифицированы основные продукты и процессы в фазах, выявлены причины спонтанного образования третьей фазы. Предложены способы выделения палладия из резэкстрактов в виде различных аминокомплексов палладия(II) и (IV), получено новое соединение $\{[Pd(NH_3)_4]_3[Pd(NH_3)_3Cl]_2\}Cl_8$ и определена его кристаллическая структура.

6. Для золота впервые изучена кинетика и установлен механизм побочного экстракции процесса окисления диалкилсульфидов до сульфоксидов **золотом(III)**. Проведено количественное описание влияния на константы скорости побочного процесса донорных и пространственных свойств диалкилсульфидов и эффектов органической среды. Установлен факт подавления побочного процесса за счет специфической сольватации экстрагируемого комплекса **золота(III)** ароматическими разбавителями.

7. Обоснован выбор экстракционной системы (раствор сульфидов нефти в триэтилбензоле) и условий для селективного извлечения и концентрирования золота и палладия из сложных хлоридных и нитратно-нитритных водных растворов. Применительно к задаче выделения осколочного палладия из отработанного ядерного топлива АЭС предложена экстракционно-электрохимическая схема, которая включает в себя два экстракционных цикла, имеющих целью, соответственно, селективное концентрирование палладия из нитратно-нитритного раствора и его глубокую очистку в хлоридной системе; схема проверена в лабораторных условиях на имитационных нитратно-нитритных растворах палладия и ряда неблагоприятных сопутствующих элементов. Разработаны физико-химические основы экстракционных процессов, обычного для золота и каталитического для палладия, которые успешно испытаны в укрупненном масштабе и пригодны для использования в составе гидрометаллургических схем аффинажа концентратов благородных металлов из хлоридных сред.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Мюль П. Экстракция палладия(II) триоктиламмонийхлоридом в присутствии гексена-1 // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32, № 1. С. 126—130.
2. Патент РФ 1341798 **МКИ**⁴ В 01 D 11/04, С 01 G 55/00. Экстрагент для извлечения палладия из солянокислых растворов / Л.А. Васильева, Н.К. Калиш, В.Г. Торгов, В.В. Татарчук. Заявлено 05.02.86. Опубл. в БИ № 48 1991.
3. Торгов В.Г., Мюль П., Татарчук В.В., Бегер Й., Гле К., Василевская Т.Н. Экстракционная способность непредельных органических сульфидов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 5, Вып. 2. С. 81—87.
4. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Шульман Р.С., Марочкина Л.Я., Галицкий А.А. Экстракция и комплексообразование благородных металлов с органическими сульфидами, олефинами и сульфоолефинами // Благородные металлы: химия и технология: Сб. науч. тр. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО АН СССР, 1989. С. 104—124.
5. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Сухова Т.А., Малкова В.И., Корда Т.М. Константы экстракции хлорида палладия(II) растворами ди-*n*-гексилсульфида в разбавителях // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34, № 11. С. 2833—2838.
6. Torgov V.G., Tatarchuk V.V., Malkova V.I., Korda T.M. Extraction constants of palladium(II) chloride with di-*n*-hexylsulfide solutions in diluents // Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'90: Abstr. Kyoto, 1990. P. 199.
7. Татарчук В.В., Торгов В.Г., Татарчук А.Н. Комплексообразование палладия с 3-бутенил-*n*-бутилсульфидом и экстракция в виде *n*- и *n*,⁺-комплексов // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37, № 4. С. 853—859.
8. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Ренард Э.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Татарчук А.Н. Обоснование выбора экстракционной системы на основе сульфидов нефти для извлечения осколочного палладия // Атом, энергия. 1994. Т. 76, № 6. С. 478—485.
9. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Кривоспицкий О.И., Терентьева Л.А., Корда Т.М., Татарчук А.Н. Гидрометаллургическая схема аффинажа золотосодержащих концентратов // Проблемы комплексного использования руд: Тез. докл. 1-го Международ. симп. С.-Петербург, 1994. С. 130.
10. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Ренард Э.В. Поведение благородных металлов при экстракционном

извлечении и аффинаже осколочного палладия // Атом, энергия. 1996. Т. 80, № 4. С. 267—273.

11. Торгов В.Г., Татарчук В.В. Некоторые закономерности комплексообразования и экстракции хлорида палладия с органическими сульфидами // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 8. С. 1402—1407.

12. Татарчук В.В., Костин Г.А., Торгов В.Г. Кинетика восстановления золота(III) в дигексилсульфидных экстрактах // Там же. 1998. Т. 43, № 2. С. 348—352.

13. Татарчук В.В., Костин Г.А., Торгов В.Г. Особенности восстановления золота(III) в дигексилсульфидных экстрактах в присутствии аренов // Там же. 1999. Т. 44, № 1. С. 144—147.

14. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Торгов В.Г., Корда Т.М., Громилов С.А. Особенности комплексообразования и природа третьих фаз при аммиачной реэкстракции хлорида палладия из дигексилсульфидных экстрактов в толуоле // Там же. № 6. С. 1050—1056.

15. Громилов С.А., Байдина И.А., Татарчук В.В., Вировец А.В., Дружинина И.А. Кристаллическая структура $\{[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]_2\}\text{Cl}_8$ // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40, № 4. С. 777—781.

16. Renard E.V., Torgov V.G., Tatarchuk V.V., Korda T.M., Druzhinina I.A. Development of the fission product (artificial) palladium liquid-liquid extractive recovery-and-refining operations // Int. Solv. Extr. Conf. ISEC'99: Abstr. Barcelone, 1999. P. 297.

17. Татарчук В.В., Паасонен В.М., Корда Т.М., Шубин Ю.В. Взаимодействие солянокислого раствора палладия с индивидуальным триоктиламином и его интеркалатом на основе фторированного графита // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 4. С. 732—738.

18. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Ренард Э.В. Оценка возможности глубокой очистки осколочного палладия от радионуклидов серебра экстракцией сульфидами нефти // Атом, энергия. 2000. Т. 88, № 5. С. 358—362.

19. Татарчук В.В., Громилов С.А., Дружинина И.А., Торгов В.Г., Корда Т.М. Особенности кристаллизации *транс*- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ при взаимодействии водного раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с твердым PdCl_2 // Журн. приклад. химии. 2000. Т. 73, № 7. С. 1069—1071.

20. Татарчук В.В., Костин Г.А., Торгов В.Г. Влияние строения органических сульфидов на скорость восстановления золота(III) в экстрактах // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45, № 9. С. 1588—1591.

21. Татарчук В.В., Корда Т.М., Торгов В.Г., Ренард Э.В. Поиск экстракционных систем для извлечения осколочного родия из водно-хвостовых растворов // 17 Международ. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. Москва, 2001. С. 299.

22. Татарчук В.В., Корда Т.М., Торгов В.Г., Ренард Э.В. Экстракция родия алкиланилином из азотнокислых растворов триаквотринит-рододия // 12 Российская конференция по экстракции: Тез. докл. Москва, 2001. С. 65.

23. Татарчук В.В., Кореньев С.В., Громилов С.А., Татарчук А.Н. Палладиевый аналог соли Гро: простой способ получения и некоторые свойства // Коорд. химия. 2002. Т. 28, № 2. С. 155—157.

24. Татарчук В.В., Белеванцев В.И., Дружинина И.А. Образование нитритных комплексов палладия в азотнокислых средах // Журн. неорганич. химии. 2002. Т. 47, № 7. С. 1206—1210.

25. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Торгов В.Г. Комплексообразование при экстракции палладия органическими сульфидами из кислых нитратно-нитритных растворов // Там же. № 12. С. 2082—2086.

26. Костин Г.А., Татарчук В.В., Торгов В.Г. Механизм восстановления золота органическими сульфидами // Там же. С. 2087—2090.

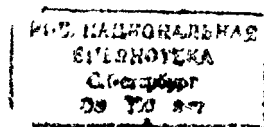
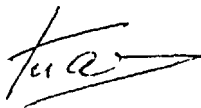
27. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Ренард Э.В., Торгов В.Г. Экстракционное концентрирование палладия органическими сульфидами из кислых нитратно-нитритных растворов // Химия в интересах устойчивого развития. 2003. Т. 11, № 3. С. 559—568.

28. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Варенцов В.К., Ренард Э.В., Торгов В.Г. Апробация экстракционного процесса извлечения и аффинажа осколочного палладия из имитационных нитратно-нитритных растворов // Там же. № 4. С. 659—666.

29. Татарчук В.В., Корда Т.М., Татарчук А.Н., Торгов В.Г. Экстракция разнозарядных аквонитро-форм родия(III) применительно к извлечению осколочного родия из нитратно-нитритных растворов // Там же. № 5. С. 777—786.

30. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Варенцов В.К., Торгов В.Г. Разработка процесса извлечения, концентрирования и глубокой очистки осколочного палладия экстракцией органическими сульфидами из имитационных нитратно-нитритных ВХР // 4 Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003»: Тез. докл. Озерск, 2003. С. 193.

31. Байдина И.А., Дружинина И.А., Громилов С.А., Татарчук В.В.
Кристаллическая и молекулярная структура комплекса *транс*-
[Pd(Bu₂S)₂(NO₂)₂] // Журн. структур, химии. 2004. Т. 45, № 2.
С. 352—356.



Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001

Подписано к печати и в свет 20.10.2004.

Формат 60х84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать офсетная. Печ л 2.1. Уч -изд. л. 2.06. Тираж 100 Заказ № 216

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

№ 2 1 6 4 0

РНБ Русский фонд

2005-4

20947