

Г Б ОА

На правах рукописи

3 МАЙ 1996

БЕЛОВА ВЕРА ВАСИЛЬЕВНА

**ЭКСТРАКЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ И СОПУТСТВУЮЩИХ
МЕТАЛЛОВ БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ
АМИНОВ И ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ**

**05.17.02 - Технология редких, рассеянных
и радиоактивных элементов
02.00.01 - Неорганическая химия**

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степ.
доктора химических наук*

Москва - 1996

Работа выполнена в Институте химии и химик металлургических процессов СО РАН и Институте общей неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Научный консультант: член-корреспондент РАН,
доктор химических наук, профессор
ХОЛЬКИН А.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
СИНЕГРИБОВА О.А.;

доктор химических наук, профессор
РОЗЕН А.М.;

доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ЧУДИНОВ Э.Г.


Ведущая организация: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН (Москва)

Защита состоится "13" июня 1996 г. в 10 час. н заседании диссертационного совета Д 053.34.12 в Российском химико-технологическом университете им. Д.И.Менделеева по адресу: 12504 Москва А-47, Миусская пл., д. 9, в ауд. Колл-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационно-центре РХТУ им. Д.И.Менделеева.

Автореферат разослан 8 мая 1996 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

 Мухаметшина З.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы.

Платиновые металлы и их сплавы, обладающие уникальными физико-химическими свойствами, находят все большее применение в различных областях науки и техники, в связи с чем научные исследования в области химии, технологии и анализа платиноидов являются актуальными. Одним из наиболее перспективных методов извлечения металлов платиновой группы из растворов как в технологических, так и аналитических целях, является экстракция, которая позволяет селективно извлекать эти элементы из растворов сложного состава, в том числе из растворов с низкими содержаниями платиновых металлов. В водных растворах галогенидсодержащих минеральных кислот платиновые металлы присутствуют преимущественно в виде комплексных анионов, поэтому широкое распространение для извлечения этих элементов получили экстрагенты анионообменного типа, из которых наиболее эффективными являются соли аминов и четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [1-3]. Исследования экстракции комплексных соединений платиновых металлов солями аминов и ЧАО проводились, главным образом, в нашей стране Л.М.Гиндиным, В.Ф.Борбатов, Н.М.Синицыным, А.М.Орловым с сотрудниками. Было установлено, что экстракционная способность увеличивается от первичных к вторичным, третичным аминам и солям ЧАО вследствие увеличения основности этих органических оснований. Установлены составы экстрагируемых соединений платиновых металлов и показано, что наряду с образованием в органической фазе ионных ассоциатов с мономерными комплексными анионами при экстракции хлорокомплексов образуются двухядерные для Pd(II) и полиядерные экстрагируемые формы для металлов-спутников. Кроме того в системах с аминами возможно образование комплексов с координированными молекулами аминов к атому платинового металла. Способность к этим реакциям увеличивается в ряду третичные < вторичные < первичные амины. Хотя работы по исследованию экстракции платиновых металлов солями аминов и ЧАО ведутся с конца 50-х - начала 60-х годов, до сих пор не решен ряд принципиальных задач как в области фундаментальных исследований, так и особенно при практическом применении этих экстрагентов. Использование аминов и ЧАО в технологических процессах и при аффинаже платиновых металлов до сих пор ограничено из-за трудностей рекстракции платиноидов из органической фазы. Причины этого в том, что в системах с аминами наряду со сравнительно мало устойчивыми, кинетически лабильными и относительно легко рекстрагируемыми ионными ассоциатами возможно образование кинетически инертных комплексов с непосредственной координацией амина к атому металла, рекстракция которых практически

невозможна. При экстракции платиновых металлов солями ЧАО в органической фазе образуются термодинамически устойчивые соединения, реэкстракция которых также существенно затруднена. В связи с этим большой научный и практический интерес представляет переход к нетрадиционным системам, содержащим в качестве экстрагентов соли органических кислот и органических оснований (бинарные экстрагенты), для которых, как было показано ранее [4], процессы реэкстракции существенно облегчаются. Бинарная экстракция платиновых металлов ранее практически не была исследована. Экспериментально исследованы также экстракционные равновесия платиновых металлов в системах с аминами различного строения, не изученными ранее другими авторами. Полученные данные по экстракции платиновых металлов аминами использовались для последующего анализа более сложных экстракционных систем с бинарными экстрагентами.

Наряду с разработкой методов извлечения и разделения металлов платиновой группы из хлоридных растворов, актуальной является проблема концентрирования и анализа платиновых металлов в сульфатных и сульфатно-хлоридных растворах, которые образуются при переработке основного платиносодержащего сырья – анодных шламов меди и никеля. К началу наших исследований не было предложено группового экстрагента для извлечения платиновых металлов из сульфатных растворов. Поэтому представлялась целесообразной и разработка экстракционных методов концентрирования элементов платиновой группы в аналитических целях.

Цель работы заключалась в выявлении основных закономерностей экстракции комплексных соединений платиновых металлов бинарными экстрагентами, сравнении экстракционных характеристик бинарных экстрагентов и аминов различного строения, применении этих экстрагентов для извлечения и разделения платиновых и сопутствующих металлов в практических целях.

Были поставлены следующие задачи:

1. Установление составов экстрагируемых соединений платиновых металлов в системах с бинарными экстрагентами различного состава в зависимости от условий экстракции. Изучение взаимодействий компонентов в органической фазе в данных системах.

2. Исследование зависимостей коэффициентов распределения платиновых металлов от условий экстракции – кислотности водной фазы, концентрации компонентов в водной и органической фазах и других факторов. Количественное описание экстракционных равновесий в некоторых системах с бинарными экстрагентами.

3. Изучение распределения комплексных соединений платиновых металлов в системах с солями аминов с анионами минеральных кислот

в зависимости от составов водной и органической фаз, установление составов экстрагируемых соединений в этих системах. Количественное описание экстракционных равновесий в некоторых системах с солями аминов.

4. Сравнение экстракционной способности аминов различного строения, бинарных экстрагентов различного состава по отношению к комплексным соединениям платиновых металлов.

5. Выявление экстракционных систем, перспективных для практического использования. Разработка новых методов извлечения, разделения и концентрирования платиновых и сопутствующих металлов из хлоридных, сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов.

Научная новизна работы.

Установлены основные закономерности экстракции платиновых металлов бинарными экстрагентами на основе аминов и ЧАО. Показано влияние соотношения констант анионообменной, бинарной, а также координационной (в системах с аминами) экстракции на распределение платиновых металлов. Установлено влияние кислотности водной фазы на экстракцию хлорокомплексных кислот платиновых металлов солями аминов и ЧАО с органическими анионами. Показано образование экстрагируемых комплексов с координацией молекул амина к атому металла при распределении платиновых металлов в системах с бинарными экстрагентами на основе аминов. Установлена зависимость экстракционной способности бинарных экстрагентов от их состава. Полученные данные о составах экстрагируемых комплексов и распределении платиновых металлов позволили количественно описать сложные многокомпонентные системы с бинарными экстрагентами. Проведено сопоставление закономерностей экстракции аминами, ЧАО и бинарными экстрагентами на их основе.

При исследовании экстракции комплексных соединений платиновых металлов хлоридами аминов установлено влияние взаимодействий компонентов в водной и органической фазах на распределение платиновых металлов. Систематизированы данные по составу экстрагируемых соединений палладия, образующихся в экстракционных системах с аминами, диаминами и ЧАО. Установлены составы экстрагируемых соединений при экстракции сульфатоккомплексов платиновых металлов *n*-октиланилином. Выявлено влияние составов образующихся экстрагируемых комплексов на экстракционные равновесия в системах с аминами, в частности на зависимость коэффициентов распределения платиновых металлов от кислотности водной фазы. Проведено количественное описание экстракции палладия из солянокислых растворов в системах с хлоридами ди-*n*-октиламина и диамина. Выявленные составы экстрагируемых соединений были подтверждены независимыми физико-

химическими методами.

Таким образом, разработано новое научное направление в области химии экстракции – физико-химическое описание процессов распределения комплексных соединений платиновых металлов в системах с бинарными экстрагентами.

Практическая ценность работы.

Разработаны методы анализа платиновых металлов в сульфатных и сульфатно-хлоридных растворах, продуктах медно-никелевого производства, методики внедрены в практику ЦХЛ Норильского горно-металлургического комбината и института "Гиредмет". Разработаны способ очистки водных кобальтовых растворов от никеля и других примесей с помощью бинарных экстрагентов, экстракционный способ извлечения и разделения платиновых металлов из кислых растворов.

Основные положения, представленные к защите:

1. Закономерности распределения хлорокомплексных кислот платиновых металлов в системах с бинарными экстрагентами в зависимости от составов водной и органической фаз, результаты экспериментального исследования основных закономерностей экстракции платиновых металлов бинарными экстрагентами различного состава. Выявленные зависимости экстракционной способности бинарных экстрагентов по отношению к платиновым металлам от физико-химических свойств исходных ионообменных экстрагентов.

2. Установленное влияние взаимодействий компонентов в водной и органической фазах на распределение платиновых металлов в экстракционных системах с аминами, результаты экспериментального исследования закономерностей распределения комплексных соединений платиновых металлов в системах с первичным, вторичным, третичным аминами и диаминами. Установленные составы экстрагируемых соединений платиновых металлов, образующихся в органической фазе при экстракции солями аминов и диаминов, количественное описание равновесий в системах с хлоридами ди-н-октиламина и диамина.

3. Новые способы извлечения, разделения, концентрирования и очистки цветных и благородных металлов с помощью бинарной экстракции, методы анализа платиновых металлов в сульфатных, сульфатно-хлоридных растворах и продуктах медно-никелевого производства.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XI – XIV Всесоюзных Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Ленинград, 1979 г.; Москва, 1982 г.; Свердловск, 1986 г.; Новосибирск, 1989 г.), XV Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 1993 г.), V, VII – IX Всесоюзных конференциях по химии экстракции (Новосибирск, 1978 г.; Москва, 1984 г.; Красно-

ярск, 1987 г.; Адлер, 1991 г.), X конференции по экстракции (Уфа, 1994 г.), Международной конференции по экстракции ISEC'88 (Москва, 1988 г.), Национальной конференции "Горнорудный Прижбрам в науке и технике" (ЧССР, Прижбрам, 1984 г.), VIII Национальной конференции по атомной спектроскопии (Болгария, София, 1978 г.), Международной конференции по нетрадиционным и лазерным технологиям АЛТ 92 (Москва, 1992 г.), XXVIII Международной конференции по координационной химии ICCC'90 (Германия, Гера, 1990 г.), Международном симпозиуме "Проблемы комплексной переработки руд" (Санкт-Петербург, 1994 г.), XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989 г.), IV Всесоюзном совещании "Реакционная способность и биологическая активность комплексов благородных металлов" (Черноголовка, 1982 г.), IV Всесоюзной школе - семинаре по химии, анализу, технологии и применению платиновых металлов (Ужгород, 1991 г.), Всесоюзном совещании по применению экстракции в технологии неорганических веществ (Апатиты, 1986 г.), Всесоюзной конференции "Развитие производительных сил Сибири и задачи ускорения научно-технического прогресса" (Красноярск, 1985 г.), III Межвузовском совещании - семинаре по экстракции (Донецк, 1987 г.), Московском семинаре по экстракции (Москва, 1994 г., 1996 г.) и других.

По диссертационной работе опубликовано 58 печатных работ в виде статей, тезисов докладов и авторских свидетельств.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих выводов, списка литературы, включающего 366 наименований и приложения. Названия разделов автореферата соответствуют названиям глав диссертации. Объем работы составляет 373 страницы машинописного текста, содержит 80 таблиц и 122 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

1. Исходные вещества. Методика экспериментов и анализ.

В главе I приведены методы получения, очистки и характеристики используемых в работе исходных веществ: экстрагентов, растворителей, комплексных соединений платиновых металлов, минеральных кислот, солей и гидроксидов металлов.

2. Экстракция платиновых металлов алифатическими аминами.

В данной главе приведены результаты исследования экстракции платиновых металлов алифатическими аминами (вторичным и третичным), а также диаминами, исследование которых представляет особый интерес в связи с возможной бидентатной координацией их в экстрагируемых соединениях и образованием двухзарядного аммониевого катиона. Исследования проводились с хлорокомплексами платины и, осо-

бенно, палладия, для которого характерно наибольшее многообразие экстрагируемых форм.

АМИНЫ (Am) как органические основания извлекают из водных растворов минеральные кислоты (а также комплексные металлсодержащие кислоты) по реакции нейтрализации с образованием соответствующих солей (на примере одноосновных кислот HB):

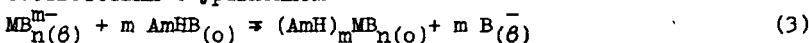


Константа экстракции записывается:

$$K_{AmHB} = \frac{C_{AmHB(o)}}{C_{Am(o)} \cdot C_{B^-(\beta)} \cdot a_{H^+(\beta)}} \cdot \frac{\gamma_{AmHB(o)}}{\gamma_{Am(o)} \cdot \gamma_{B^-(\beta)}} \quad (2)$$

где C_{Am} , C_{AmHB} , C_{B^-} — концентрации амина, соли амина и анионов B^- , γ — соответствующие коэффициенты активности, a_{H^+} — активность ионов водорода, индексы (β) и (o) обозначают водную и органическую фазы соответственно.

Соли аминов извлекают анионные формы комплексов платиновых металлов MB_n^{m-} из кислых растворов по анионообменному механизму в соответствии с уравнением



с константой анионообменной экстракции

$$K_{MB_n-B} = \frac{C_{(AmH)_m MB_n^{m-}(o)} \cdot C_{B^-(\beta)}^m}{C_{AmHB(o)}^m \cdot C_{MB_n^{m-}(\beta)}} \cdot \frac{\gamma_{(AmH)_m MB_n^{m-}(o)} \cdot \gamma_{B^-(\beta)}^m}{\gamma_{AmHB(o)}^m \cdot \gamma_{MB_n^{m-}(\beta)}} \quad (4)$$

и коэффициентами распределения металлов

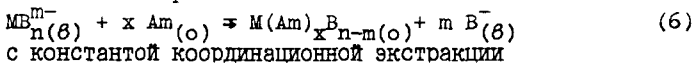
$$D_M = \frac{K_{MB_n-B} \cdot C_{AmHB(o)}^m}{C_{B^-(\beta)}^m} \quad (5)$$

где K_{MB_n-B} — концентрационная константа анионообменной экстракции.

Уравнения (3-5) отражают основное свойство анионообменных систем — протекание стехиометрического обмена анионов между фазами. Если количество экстрагируемых анионов MB_n^{m-} , извлеченных в органическую фазу, не соответствует количеству анионов B^- , перешедших в водную фазу, то этот факт указывает на протекание в системе неучтенных процессов, например, координационной экстракции, распределения соли амина или экстрагируемого соединения в водную фазу и т.д. В системах с анионообменными экстрагентами может существовать ряд дополнительных взаимодействий в водной и органической фазах (например, самоассоциация соли амина, гидролиз комплексов платиновых металлов и др.), не приводящих к нарушению стехиометрии

анионного обмена, но влияющих на экстракционное распределение. При записи равновесия анионообменной экстракции в виде уравнения (4) такие взаимодействия выражаются изменением коэффициентов активности компонентов.

Наличие неподеленной пары электронов в молекуле амина обуславливает возможность протекания экстракции платиновых металлов по координационному механизму, который в основном реализуется для слабодиссоциированных и нейтральных растворов в условиях существования амина преимущественно в непротонированной форме (см. уравнение I) в соответствии с реакцией:



с константой координационной экстракции

$$K_{M(Am)_x B_{n-m}} = \frac{C_{M(Am)_x B_{n-m}(o)} \cdot C_{B^-(\beta)}^m}{C_{M B_n^{m-}} \cdot C_{Am(o)}^x} \cdot \frac{\gamma_{M(Am)_x B_{n-m}(o)} \cdot \gamma_{B^-(\beta)}^m}{\gamma_{M B_n^{m-}} \cdot \gamma_{Am(o)}^x} \quad (7)$$

При постоянных активности экстрагента ($C_{Am(исх.)} \gg x \cdot C_{M(o)}$), коэффициентов активностей компонентов в водной фазе (постоянная ионная сила, отсутствие гидролиза), в случае $\gamma_{M(Am)_x B_{n-m}(o)} \approx const$ (неидеальность органической фазы полностью описывается образованием комплекса $M(Am)_x B_{n-m}$) коэффициенты распределения металлов равны:

$$D_M = \frac{\bar{K}_{M(Am)_x B_{n-m}} \cdot C_{Am(o)}^x}{C_{B^-(\beta)}^m}, \quad (8)$$

где $\bar{K}_{M(Am)_x B_{n-m}}$ - концентрационная константа координационной экстракции.

На рис. I приведены расчетные зависимости коэффициентов распределения платиновых металлов от кислотности водной фазы при экстракции аминами в условиях протекания процесса распределения только по анионообменному механизму (кривая I), полученные по уравнению (3) при постоянном значении $C_{B^-(\beta)}$ и $x \cdot C_{M(o)} \ll C_{Am(исх.)}$. Зависимость (2) рассчитана по уравнению (6) для случая координационной экстракции. Из приведенных зависимостей видно, что увеличение значений pH водной фазы приводит к снижению D_M при анионообменной экстракции платиновых металлов и увеличению извлечения этих элементов в органическую фазу при протекании в системе координационной экстракции вследствие уменьшения концентрации соли амина и соответственно увеличения концентрации непротонированного

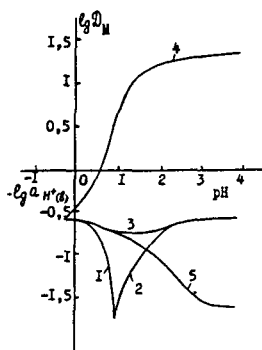


Рис. I. Расчетная зависимость $\lg D_M$ от кислотности водной фазы в системах с солями аминов при $m=x=2$,

$$\lg \bar{K}_{AmNB} = 1;$$

$$\lg \bar{K}_{MB_n-B} = 2 \text{ (1, 3-5);}$$

$$\lg \bar{K}_{M(Am)_x B_{n-m}} = 2 \text{ (2, 3); 4 (4); 1 (5).}$$

$$C_{AmNB}(\text{исх.}) = 0,1;$$

$$C_M(\text{исх.}) = 0,001; C_B^-(\theta) = 2.$$

аминна согласно уравнению (1). При экстракции платиновых металлов солями аминов как по анионообменному, так и координационному механизмам зависимости $\lg D_M$ от pH имеют более сложный характер. Коэффициенты распределения платиновых металлов в этом случае рассчитываются по уравнению:

$$D_M = \frac{\bar{K}_{MB_n-B} \cdot C_{AmNB}^m(\theta) + \bar{K}_{M(Am)_x B_{n-m}} \cdot C_{Am}^x(\theta)}{C_B^m(\theta)}, \quad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что в области высокой кислотности водной фазы будет протекать преимущественно экстракция комплексных анионов MB_n^{m-} в виде ионных ассоциатов ($C_{AmNB}(\theta) \gg C_{Am}(\theta)$), а при высоких pH металлы экстрагируются в виде координационно-сольватированных комплексов ($C_{Am}(\theta) \gg C_{AmNB}(\theta)$). На рис. I (кривые 3-5) приведены рассчитанные зависимости $\lg D_M$ от pH при экстракции металлов по анионообменному и координационному механизмам в системах с солями аминов. Из рисунка следует, что при относительно близких значениях констант экстракции платиновых металлов по двум механизмам коэффициенты распределения мало меняются в широкой области кислотности водной фазы (кривая 3), при относительном увеличении константы координационной экстракции значения D_M увеличиваются с ростом pH вследствие увеличения экстракции металлов в виде координационно-сольватированных комплексов (кривая 4). При относительном снижении значений $\bar{K}_{M(Am)_x B_{n-m}}$ D_M уменьшаются при понижении кислотности водной фазы (кривая 5).

Экстракция хлорокомплексов платиновых металлов в системах с три-*n*-октиламином была изучена Л.М.Гиндиным, Н.М.Синицыным, В.Ф.Борбатовом и др.. Для сравнения с полученными ранее данными и результатами изучения распределения платиновых металлов в системах

с бинарными экстрагентами на основе вторичного амина нами проведены систематические исследования экстракции хлорокислотных комплексов платиновых металлов ди-*n*-октиламином.

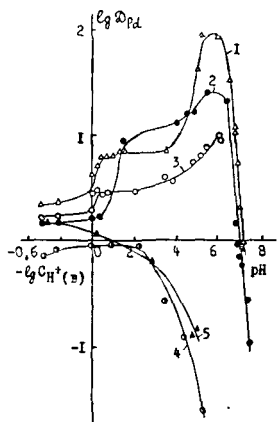
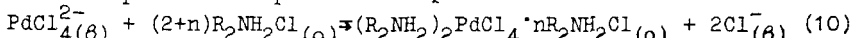


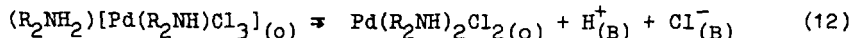
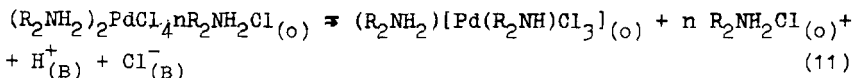
Рис. 2. Экстракция H_2PdCl_4 0,025 моль/л растворами ДОА (I) и R_2NHNA (2-5) в толуоле в зависимости от кислотности водной фазы R_2NHNA : *n*-трет-бутилфенолят (2); каприлат (3); 4-этил-2-трет-бутилсалицилат (4); ди(2-этилгексил)фосфат (5).

$C_{HCl} + C_{LiCl} = 3$ моль/л.

При изучении экстракции H_2PdCl_4 ди-*n*-октиламином (ДОА) (рис.2, кривая I) была получена зависимость коэффициентов распределения палладия от кислотности водной фазы, характерная для случая экстракций комплексных анионов как по анионообменному, так и координационному механизмам (см. рис.1, кривая 4). Методами распределения, химического анализа продуктов насыщения, данных электронной и ИК-спектроскопии было показано, что из кислых растворов (1-3 моль/л HCl) в условиях $C_{Pd(o)} < 4 C_{э(исх.)}$ экстракция палладия растворами ДОА в толуоле, который в этих условиях переходит в хлоридную форму в соответствии с уравнением (I), описывается анионообменной реакцией, причем экстрагируемое соединение сольватируется экстрагентом в органической фазе:



При уменьшении кислотности водной фазы идет депротонизация амина (уравнение I), и в органической фазе образуются экстрагируемые соединения с координированными молекулами ДОА, причем процессы координации протекают в две стадии в соответствии с уравнениями:



Процессы координации были исследованы спектрофотометрически при добавлении диоксиламина в толуольные экстракты, содержащие

$(R_2NH_2)_2PdCl_4$. Показано, что при увеличении отношения исходных концентраций R_2NH и тетрахлоропалладата диоктиламина наблюдается сдвиг λ_{max} в коротковолновую область и увеличение экстинкции (рис.3, кривые 2,3) по сравнению с исходным раствором (кривая I). Максимальное значение ϵ достигается при соотношении концентраций диоктиламина и палладия, равном 1:1 ($\epsilon_{427} = 195 \pm 10$ л/моль·см) вследствие образования комплекса $(R_2NH_2)[Pd(R_2NH)Cl_3]$. При увеличении этого соотношения до 2:1 и более (кривые 4,5) образуется комплексная форма $Pd(R_2NH)_2Cl_2$ с $\lambda_{max} = 390$ нм ($\epsilon_{390} = 150 \pm 11$ л/моль·см). Гипсохромный сдвиг полосы d-d перехода в исходном тетрахлоропалладате происходит в соответствии со спектрохимическим рядом, очевидно, вследствие замещения хлоролигандов во внутренней координационной сфере на молекулы ДОА, который является менее электроотрицательным лигандом. Увеличение значений экстинкции в ЭСП комплекса палладия с одной координированной молекулой амина, по-видимому, происходит вследствие нарушения симметрии внутренней координационной сферы и частичного снятия запрещения d-d перехода.

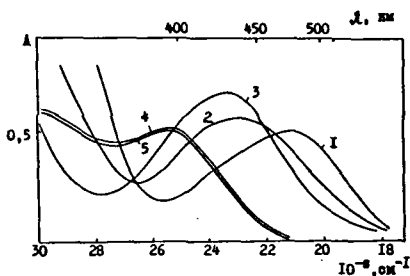


Рис.3. ЭСП равновесных растворов $(R_2NH_2)_2PdCl_4$ и R_2NH в толуоле.

$C_{R_2NH} : C_{Pd} = 0$ (1); 0,45 (2);
0,95 (3); 1,9 (4); 2,7 (5).

Уменьшение коэффициентов распределения палладия при $pH > 6,5$ (рис.2, кривая I), в отличие от теоретической зависимости (рис.1, кривая 4), обусловлено замедленной кинетикой экстракции палладия при образовании координационно-сольватированных комплексов, а также гидролизом комплекса палладия в водной фазе.

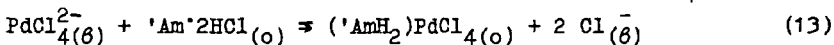
В системах с три-н-октиламиноом (TOA) при экстракции палладия из слабосильных растворов ($pH \sim 6$, $C_{Cl^-}(в) = 3$ моль/л) извлекается кинетически инертный координационно-сольватированный комплекс $Pd(R_3N)_2Cl_2$, состав которого был определен методами химического анализа, электронной и ИК-спектроскопии экстрактов, а также при изучении комплексообразования в органических растворах.

При исследовании взаимодействия $(R_3NH)_2PdCl_4$ с R_3N в толуольных растворах было показано, что в ЭСП равновесных растворов при

$C_{Pd} = \text{const}$ присутствует изобестическая точка, что указывает на нахождение в равновесии только двух форм палладия - исходного тетра-хлоропалладата триоктиламина и координационно-сольватированного комплекса. Наблюдаемые изменения в спектрах поглощения (гипсохромный сдвиг полосы поглощения и увеличение значений ϵ_{max}), как и в случае с ДОА, объясняются координацией к атому Pd менее электроотрицательных лигандов - молекул ТОА, вследствие чего происходит смещение максимума полосы поглощения в коротковолновую область в соответствии со спектрохимическим рядом.

Различие в составе экстрагируемых соединений палладия, образующихся в системах с ДОА и ТОА, можно объяснить большей устойчивостью комплексного аниона $[\text{Pd}(\text{R}_2\text{NH})\text{Cl}_3]^-$ вследствие наличия в молекуле ДОА протона, способного к образованию водородной связи с Cl^- -ионом во внутренней координационной сфере комплекса.

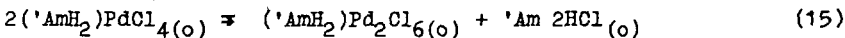
Для экстракции платиновых металлов диаминами ($'\text{Am}$) использовали дизамещенные $(\text{R}_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{CH}_2)_n)$ и тетразамещенные $(\text{R}_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_n)$ диамины ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$; $n = 2, 4, 6$). Показано, что при распределении хлорокомплексных кислот платины и палладия из 0,1-3 моль/л растворов HCl в системах с тетраоктилалкилендиаминами значения D_{Pd} и D_{Pt} выше, чем при экстракции ДОА и ТОА в условиях равных концентраций экстрагентов. Экстракционная способность хлоридов тетраоктилалкилендиаминов значительно выше, чем диоктилалкилендиаминов, и увеличивается в ряду $\text{R}_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} < \text{R}_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_4 \cdot 2\text{HCl} < \text{R}_4\text{N}_2(\text{CH}_2)_6 \cdot 2\text{HCl}$. При экстракции палладия из хлоридных растворов тетраоктилалкилендиаминами в толуоле в органической фазе образуются экстрагируемые соединения с мономерными $('\text{AmH}_2)\text{PdCl}_4$ и димерными анионами $('\text{AmH}_2)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_6$. Из растворов с высокой концентрацией HCl при избытке экстрагента экстракция протекает по анионообменному механизму с образованием в органической фазе преимущественно ионных ассоциатов, содержащих комплексные анионы PdCl_4^{2-} :



с константой экстракции:

$$K = \frac{C_{\text{мон.}(\text{о})} \cdot C_{\text{Cl}^-(\text{в})}^2 \cdot \gamma_{\text{мон.}(\text{о})} \cdot \gamma_{\text{в}}^2(\text{в})}{C_{\text{PdCl}_4^{2-}(\text{в})} \cdot C_{\text{в}}(\text{о}) \cdot \gamma_{\text{PdCl}_4^{2-}(\text{в})} \cdot \gamma_{\text{в}}(\text{о})} \quad (14)$$

Образование димерных форм палладия можно представить в виде уравнения межфазного распределения или в виде процесса образования соединения с димерным анионом в органической фазе:



с константой димеризации:

$$K_{\text{дим.}} = \frac{C_{\text{дим.}}(\text{o}) \cdot C_{\text{э}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{дим.}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{э}}(\text{o})}{C_{\text{мон.}}^2(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{мон.}}^2(\text{o})} \quad (16)$$

При распределении в органическую фазу мономерных и димерных форм палладия коэффициенты распределения в соответствии с уравнениями (14) и (16) выражаются следующим образом:

$$D_{\text{Pd}} = \frac{C_{\text{мон.}}(\text{o}) + 2C_{\text{дим.}}(\text{o})}{C_{\text{Pd}}(\text{б})} = \frac{K \cdot C_{\text{э}}(\text{o})}{C_{\text{Cl}^-}^2(\text{б})} + \frac{2K^2 \cdot K_{\text{дим.}} \cdot C_{\text{э}}(\text{o}) \cdot C_{\text{Pd}}(\text{б})}{C_{\text{Cl}^-}^4(\text{б})} \quad (17)$$

$$\text{где } K = K \cdot \frac{\gamma_{\text{PdCl}_4^{2-}}(\text{б}) \cdot \gamma_{\text{э}}(\text{o})}{\gamma_{\text{мон.}}(\text{o})} \text{ и } K_{\text{дим.}} = \frac{K_{\text{дим.}}}{\gamma_{\text{дим.}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{э}}(\text{o})}$$

(При отсутствии гидролиза аналитическая концентрация $C_{\text{Pd}}(\text{б})$ равна $C_{\text{PdCl}_4^{2-}}(\text{б})$). Из уравнения (17) видно, что доля димерных форм (второе слагаемое) увеличивается при уменьшении концентрации Cl^- -иона (C_{HCl}). Спектрофотометрическими исследованиями и данными изотерм было показано, что при увеличении концентрации Pd в органической фазе экстракционное равновесие также смещается в сторону образования соединений $(\text{AmH}_2)\text{Pd}_2\text{Cl}_6$. Способность к образованию димерных форм в системах с диаминами зависит от их строения. Обнаруженная более высокая устойчивость комплексов $(\text{AmH}_2)\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ при экстракции тетраоктилбутилен- и тетраоктилгексилендиаминами обусловлена более длинной углеводородной цепью $(-\text{CH}_2-)_n$ по сравнению с тетраоктилетилендиамином и вероятными стерическими эффектами при образовании соответствующих димерных форм. Образование внутримолекулярных водородных связей $\text{H} \cdots \text{Cl}$ способствует повышению устойчивости данных соединений. Для системы с тетраоктилетилендиамином обнаружено образование при низкой кислотности водной фазы экстрагируемого комплекса с непосредственной координацией молекул диамина к атому Pd, что, очевидно, связано с относительно большей термодинамической устойчивостью образующихся пятичленных циклов в этом комплексе.

С использованием уравнений (14) и (16) были рассчитаны эффективные константа образования ионных ассоциатов с мономерным комплексным анионом палладия ($\lg K = 4,70 \pm 0,30$) и константа образования димеров ($\lg K_{\text{дим.}} = -4,23 \pm 0,30$) в системе с хлоридом тетраоктилбутилендиамин. Полученные значения K и $K_{\text{дим.}}$ позволяют рассчитать экстракционное равновесие в данной системе для различных условий. По уравнению зависимости $C_{\text{Pd}}(\text{o})$ от концентрации Pd в водной фазе:

$$C_{Pd(o)} = \frac{K_{\Sigma} (исх.) C_{Pd(б)} (C_{Cl^{-}}^2(\theta) \gamma_{\pm}^2 + 2K_{\text{дим.}} C_{Pd(б)})}{C_{Cl^{-}}^2(\theta) \gamma_{\pm}^2 + K_{Pd(б)} (C_{Cl^{-}}^2(\theta) \gamma_{\pm}^2 + 2K_{\text{дим.}} C_{Pd(б)})} \quad (18)$$

рассчитывались изотермы экстракции палладия (рис. 4а), удовлетворительно совпадающие с экспериментальными данными.

Из рассчитанных зависимостей долей мономерных и димерных экстрагируемых соединений палладия в органической фазе от $C_{Pd(б)}$ при экстракции из 0,1 моль/л HCl (рис. 4б) видно, что доля мономеров существенно снижается, а димеров увеличивается с ростом концентрации палладия в водной фазе (см. уравнение 17).

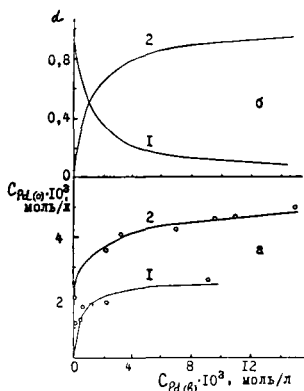


Рис. 4. а) Экстракция палладия 0,0025 моль/л раствором тетраоктилбутиленидиамина в толуоле из 3,1 (I) и 0,1 моль/л (2) растворов HCl; — рассчитаны по уравнению (18), о — экспериментальные данные; б) а — доли $(^{\circ}\text{AmH}_2)\text{PdCl}_4$ (I) и $(^{\circ}\text{AmH}_2)\text{Pd}_2\text{Cl}_6$ (2) в органической фазе, рассчитанные для экстракции Pd из 0,1 моль/л HCl.

При сравнении полученных экспериментальных результатов, а также литературных данных по экстракции Pd из хлоридных растворов солями ЧАО проанализировано влияние природы аминов на состав экстрагируемых соединений в этих системах (табл. I). При экстракции Pd из растворов HCl солями аминов, диаминов и ЧАО в органическую фазу извлекаются ионные ассоциаты $(\text{AmH}_2)\text{PdCl}_4$, $(^{\circ}\text{AmH}_2)\text{PdCl}_4$ и $(\text{R}_4\text{N})_2\text{PdCl}_4$ соответственно. В системах с ТОА, тетраоктилалкиленидиаминами (n=4,6) и ЧАО образуются также ионные ассоциаты, содержащие димерный комплексный анион $\text{Pd}_2\text{Cl}_6^{2-}$. В экстракционных системах с первичным (n-октиланилин — ОА) и вторичным аминами образование димерных форм в органической фазе не наблюдается. Экстракция палладия из слабых и нейтральных растворов может протекать по смешанному анионообменному и координационному механизмам с образованием $(\text{AmH})[\text{Pd}(\text{Am})\text{Cl}_3]$ в системах с первичным и вторичным аминами и по координационному механизму с образованием в органической фазе комплексов $\text{Pd}(\text{Am})_2\text{Cl}_2$ в системах с первичным, вторичным и третич-

ным аминами. При экстракции палладия диаминами с короткой углеводородной цепью ($n=2$) возможно также образование координационно-сольватированных соединений.

Таблица I.

Состав экстрагируемых соединений палладия в системах с аминами и солями ЧАО.

Экстрагенты	Экстрагируемые соединения		Примечание
	1-3 моль/л растворы HCl	слабокислые, нейтральные растворы	
R_4NCl	$(R_4N)_2PdCl_4$ $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$	$(R_4N)_2PdCl_4$ $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$	[3, 5]
R_3N	$(R_3NH)_2PdCl_4$ $(R_3NH)_2Pd_2Cl_6$	$Pd(R_3N)_2Cl_2$	[3, 6] Наши данные
R_2NH	$(R_2NH_2)_2PdCl_4$	$(R_2NH_2)[Pd(R_2NH)Cl_3]$ $Pd(R_2NH)_2Cl_2$	Наши данные
RNH_2 (ОА)	$(RNH_3)_2PdCl_4$	$(RNH_3)[Pd(RNH_2)Cl_3]$ $Pd(RNH_2)_2Cl_2$	[3]
$R_4N_2(CH_2)_2$	$(R_4N_2(CH_2)_2H_2)PdCl_4$	$Pd(R_4N_2(CH_2)_2)_nCl_2$	Наши данные
$R_4N_2(CH_2)_4$	$(R_4N_2(CH_2)_4H_2)PdCl_4$ $(R_4N_2(CH_2)_4H_2)Pd_2Cl_6$	$(R_4N_2(CH_2)_4H_2)Pd_2Cl_6$	Наши данные
$R_4N_2(CH_2)_6$	$(R_4N_2(CH_2)_6H_2)PdCl_4$ $(R_4N_2(CH_2)_6H_2)Pd_2Cl_6$	$(R_4N_2(CH_2)_6H_2)Pd_2Cl_6$	Наши данные

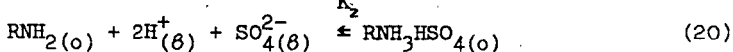
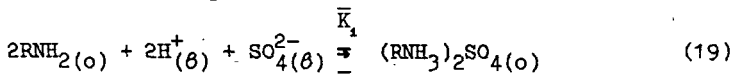
3. Экстракция сульфатных комплексов платиновых металлов *n*-октиланилином.

В процессе переработки сульфидных медно-никелевых руд платиновые металлы частично переходят в сульфатные растворы. К началу наших исследований не было предложено экстрагента для группового концентрирования платиновых металлов из сульфатных растворов с целью их анализа. Вместе с тем было известно, что *n*-октиланилин (ОА) эффективно извлекает хлорокомплексы платиновых элементов, в том числе редкие платиновые металлы, независимо от их степени оки-

сления в отличие от других известных экстрагентов [3]. В связи с этим было проведено систематическое исследование экстракции сульфатоконплексов платиновых металлов в системе с октиланилином.

В качестве исходных соединений использовали синтезированные соли - сульфат палладия $PdSO_4$, комплексный сульфат платины (II, IV) $(K_xH_y[Pt_4O_4(SO_4)_3(HSO_4)_6])$, "желтый" сульфат родия $(Rh_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O)$, трисульфат родия (III) $(Cs_xH_y[Rh_2O(SO_4)_4(HSO_4)_2])$, оксотрисульфат иридия (III, III, IV) $(Cs_{10}[OIr_3(SO_4)_9])$, а также соединения платиновых металлов в концентрированной серной кислоте, в которых сульфат иридия (III) существует в виде $[Ir_n(SO_4)_mO_k(H_2O)_p]^{3n-2m-2k}$, сульфат иридия (IV) - $[Ir_n(SO_4)_m(OH)_k(H_2O)_p]^{4n-2m-k}$, комплексный сульфат рутения (III, IV) - $[Ru_{2n}O_x(SO_4)_3n]^{y-}$.

Исследована экстракция серной кислоты октиланилином и показано, что в органической фазе образуются сульфат и гидросульфат в соответствии с уравнениями:



Рассчитаны константы экстракции этих процессов, которые соответственно равны: $lg\bar{K}_1 = 4,46 \pm 0,36$ и $lg\bar{K}_2 = 2,15 \pm 0,05$.

При проведении поисковых исследований экстракции сульфата палладия различными экстрагентами было показано, что Pd полностью экстрагируется алкилдитиофосфорной кислотой и солями *n*-октиланилина. При использовании более, чем 2-кратного избытка гидросульфата OA по отношению к исходной концентрации Pd в водной фазе палладий из 1-5 моль/л растворов H_2SO_4 извлекается количественно, а при $C_{Pd(исх.)} > 2C_{Э(исх.)}$ наблюдается насыщение органической фазы с отношением $C_{Pd(o)} : C_{Э(исх.)} = 1:2$. В ЭСП экстрактов палладия независимо от кислотности водной фазы появляется новая высокоэнергетическая полоса поглощения с $\lambda_{max} = 305$ нм, которую, вероятно, можно отнести к переходу с переносом заряда с лиганда на металл. В ИК-спектрах продукта насыщения отсутствует полоса при 2620 cm^{-1} , соответствующая частоте валентных колебаний группы $(N-H^+)$, и присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний аминогруппы, смещенные в низкочастотную область, по сравнению со спектром свободного амина, что указывает на координацию аминогруппы к атому Pd. Данные химического анализа подтверждают образование координационно-сольватированного комплекса $Pd(RNH_2)_2SO_4$.

При исследовании экстракции комплексного сульфата Pt (II, IV)

солями октиланилина в различных растворителях показано, что состав экстрагируемых соединений зависит от концентрации серной кислоты и природы используемого растворителя. Методами распределения и анализа продуктов насыщения органической фазы показано, что экстрагируемые соединения, образовавшиеся при экстракции сульфата Pt гидросульфатом ОА в хлороформе с добавкой спирта из 4 моль/л растворов серной кислоты, сохраняют внутреннюю координационную сферу исходного сульфатного комплекса, и экстракция протекает по анионообменному механизму. При уменьшении концентрации H_2SO_4 в исходных водных растворах Pt распределяется в органическую фазу по смешанному механизму – с образованием координационно-сольватированных комплексов и ионных ассоциатов. При использовании растворителей (хлороформ, толуол) в отсутствие спирта независимо от концентрации H_2SO_4 в экстракционных системах с октиланилином образуются нерастворимые продукты, состав которых, установленный методами химического анализа и ИК-спектроскопии, соответствует $Pt_2(RNH_2)_4(SO_4)_2(HSO_4)_2$.

Исследована экстракция "желтого" сульфата Rh растворами экстрагентов различных классов и показано, что наиболее высокое извлечение родия из серноокислых растворов наблюдается в системах с солями ОА (20–30%). Для извлечения трисульфата Rh из использованных анионообменных экстрагентов также наиболее эффективными являются соли октиланилина (61–65 %). Получение равновесных данных при экстракции трисульфата родия гидросульфатом ОА затруднено вследствие процессов акватации и гидролиза, протекающих в водной фазе. На основании данных анализа продуктов насыщения, полученных из свежеприготовленных растворов сульфатного комплекса родия, электронной и ИК-спектроскопии было установлено, что трисульфат родия распределяется в органическую фазу по анионообменному механизму.

При исследовании экстракции сульфатных комплексов Ir (III), Ir (IV) и Ir (III,III,IV) было установлено, что гидросульфат ОА извлекает эти соединения с высокими коэффициентами распределения. Сравнение экстракционной способности ОА с алифатическими первичными аминами, среди которых наиболее эффективным является *n*-додециламин [7], показало, что ароматический амин проявляет большую экстракционную способность по отношению к сульфатным комплексам Ir. Показано, что при экстракции гидросульфатом ОА в толуоле экстрагируемость соединений Ir (IV) и Ir (III,III,IV) выше, чем комплексного сульфата Ir (III). При использовании в качестве растворителя 2-этилгексанола экстрагируемость оксидисульфата выше, чем аквагидроксосульфата Ir (IV) вследствие увеличения полярности и донорно-акцепторных свойств используемого растворителя. Методом

насыщения выделено экстрагируемое соединение комплексного сульфата Ir (III, III, IV) с октиланилином, установлен его состав — $(RNH_3)_4[OIr_3(SO_4)_6(H_2O)_3]$. Методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что в экстрагируемом соединении также, как и в оксо-трисульфате Ir (III, III, IV), присутствуют атомы Ir со степенями окисления III и IV, отношение между которыми равно 2:1.

Изучена экстракция сульфата Ru солями ОА в зависимости от концентрации H_2SO_4 , Na_2SO_4 и продолжительности выдерживания растворов перед экстракцией. Спектрофотометрическими исследованиями показано, что распределение Ru в органическую фазу из сернокислых растворов осуществляется по анионообменному механизму, а состав экстрагируемых соединений не зависит от кислотности водной фазы.

На основании проведенных исследований впервые получен ряд новых соединений платиновых металлов с ОА и методами распределения, электронной, ИК-, рентгеноэлектронной спектроскопии, химического анализа установлен их состав (табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что устойчивость координационно-сольватированных соединений при экстракции сульфатных комплексов платиновых металлов возрастает.

Состав экстрагируемых соединений платиновых металлов с октиланилином.

Исходный комплекс	Условия	Экстрагируемое соединение	Механизм экстракции
Сульфат Pd (II)	1-5M H_2SO_4 , хлороформ	$Pd(RNH_2)_2SO_4$	координационный
Сульфат Pt(II, IV)	1-5M H_2SO_4 толуол, хлороформ 5M H_2SO_4 , хлороформ + 20 об. % ROH	$Pt_2(RNH_2)_4(SO_4)_2(HSO_4)_2$	координационный
		$(RNH_3)_8[Pt_4O_4(SO_4)_3(HSO_4)_6]$	анионообменный
Трисульфат Rh(III)	0,5-3M H_2SO_4 толуол	$(RNH_3)_6[Rh_2O(SO_4)_4(HSO_4)_2]$	анионообменный
Оксидосульфат Ir (III, III, IV)	0,5-5M H_2SO_4 толуол	$(RNH_3)_4[OIr_3(SO_4)_6(H_2O)_3]$	анионообменный

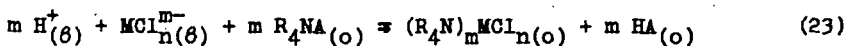
· ROH - 2-этилгексанол

ет от Pt к Pd. Сульфат Pd экстрагируется по координационному механизму в широкой области кислотности водной фазы (1-5 моль/л H_2SO_4), в отличие от экстракции хлорокомплексов Pd октиланилином [3], вследствие меньшей устойчивости комплексных анионов Pd в сернокислых растворах. Редкие платиновые металлы из сернокислых растворов экстрагируются только по анионообменному механизму, а для сульфатного комплекса Pt возможны различные механизмы экстракции в зависимости от составов водной и органической фаз. При экстракции сульфатных комплексов платиновых металлов октиланилином также показана высокая экстрагируемость металлов-спутников, как и при извлечении хлорокомплексов этих элементов, однако устойчивость исходных сульфатных комплексов в сернокислых растворах, особенно Rh, значительно ниже, что приводит к образованию малоэкстрагируемых гидролизovaných форм платиновых металлов. Исключением является высокая устойчивость в водных растворах H_2SO_4 оксодисульфата Ir.

4. Экстракция платиновых металлов солями органических кислот и органических оснований.

Проведенные исследования (главы 2,3) и литературные данные показали, что хлоро- и сульфаток комплексы платиновых металлов эффективно экстрагируются солями аминов и ЧАО с минеральными анионами. Основная часть данной работы посвящена выявлению закономерностей экстракции комплексных соединений платиновых металлов бинарными экстрагентами на основе аминов и ЧАО.

Процесс бинарной экстракции хлорокомплексных кислот платиновых металлов H_mMCl_n можно представить в общем виде на примере солей ЧАО и органических кислот следующим уравнением:



с константой равновесия

$$K_{H_m MCl_n} = \frac{C_{(R_4N)_m MCl_n(o)} \cdot C_{HA(o)}^m \cdot \gamma_{(R_4N)_m MCl_n(o)} \cdot \gamma_{HA(o)}^m}{C_{H^+(\beta)}^m \cdot C_{Cl_n^{m-}(\beta)} \cdot C_{R_4NA(o)}^m \cdot \gamma_{Cl_n^{m-}(\beta)} \cdot \gamma_{R_4NA(o)}^m} \quad (24)$$

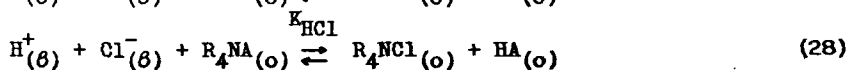
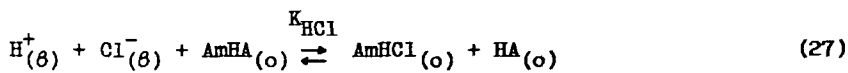
Выражение для коэффициентов распределения анионов платиновых металлов имеет вид:

$$lg D_{MCl_n} = lg K_{H_m MCl_n} + m lg C_{R_4NA(o)} - m lg C_{HA(o)} - m pH, \quad (25)$$

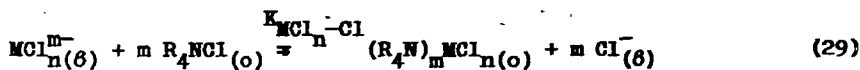
$$\text{где } K_{H_m MCl_n} = K_{H_m MCl_n} \frac{\gamma_{MCl_n^{m-}(\beta)} \cdot \gamma_{R_4NA(o)}^m}{\gamma_{(R_4N)_m MCl_n(o)} \cdot \gamma_{HA(o)}^m} \quad (26)$$

- концентрационная константа экстракции.

Из уравнения (25) следует, что коэффициенты распределения анионов MCl_n^{m-} в системах с бинарными экстрагентами зависят от кислотности водной фазы в отличие от анионообменной экстракции. Изучение зависимостей коэффициентов распределения анионов от pH водной фазы является наиболее важным для систем с бинарными экстрагентами, т. к. по характеру этих зависимостей определяется область pH, в которой распределение описывается закономерностями бинарной экстракции. С другой стороны, зависимости D_{MCl_n} от pH дают информацию об условиях эффективного извлечения и рекстракции анионов. Как видно из уравнения (25), значения D_{MCl_n} уменьшаются с ростом pH водной фазы. На рис.5 представлены рассчитанные зависимости $lg D_{MCl_n}$ от значений pH при различных константах экстракции (кривые 1-3), которые в условиях постоянства концентраций R_4NA ($mC_{MCl_n(o)} \ll C_{R_4NA(исх.)}$) и HA имеют прямолинейный характер с тангенсом угла наклона, равным $-m$. При распределении $H_m MCl_n$ при соизмеримых $C_{MCl_n^{m-}(исх.)}$ и $C_{R_4NA(исх.)}$ зависимости $lg D_{MCl_n}$ от pH водной фазы имеют криволинейный характер вследствие снижения концентрации бинарного экстрагента (рис.5, кривые 4,5). При экстракции бинарными экстрагентами из растворов с высокой концентрацией минеральной кислоты возможно протекание процессов ее бинарной экстракции с образованием солей аминов и ЧАО с минеральными анионами:



В условиях практического отсутствия бинарного экстрагента в органической фазе распределение платиновых металлов описывается уравнением анионообменной реакции (для системы с солями ЧАО):



Можно показать, что константа бинарной экстракции $H_m MCl_n$ взаимосвязана с константой бинарной экстракции HCl и константой анионообменной экстракции:



При этом кривые распределения платиновых металлов от кислотности водной фазы, рассчитанные по уравнению (25) (рис. 6, кривые 2,4), отличаются от зависимостей, рассчитанных для систем с бинарными

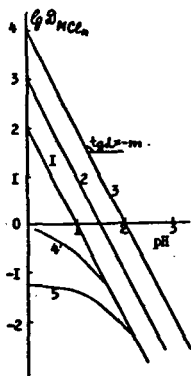


Рис. 5. Расчетные зависимости

$\lg D_{MCl_n}$ от pH водной фазы при $m=2$.

$\lg \bar{K}_{H^m MCl_n} = 2$ (1,4,5); 3 (2); 4 (3);

$C_{R_4NA(исх.)} = 0,1$; $C_{HA(исх.)} = 0,1$;

$C_{MCl_n^{m-}(исх.)} = 0,1$ (4); 1 (5).

$m C_{MCl_n(o)} \ll C_{R_4NA(исх.)}$ (1-3)

$C_{Cl^-(\theta)} = 2$.

экстрагентами без учета распределения по анионообменному механизму (кривые 1,3). В области высокой концентрации минеральной кислоты ($C_{Cl^-(\theta)} = const$) значения D_{MCl_n} практически не зависят от $C_{H^+(\theta)}$, как и при анионообменной экстракции, а в области высоких значений pH D_{MCl_n} уменьшаются в соответствии с закономерностями бинарной экстракции (уравнение 25). В случае увеличения кислотности водной фазы путем добавления минеральной кислоты ($C_{Cl^-(\theta)} \neq const$) значения D_{MCl_n} будут уменьшаться при увеличении C_{HCl} (рис. 6, кривая 5) в соответствии с величиной \bar{K}_{MCl_n-Cl} .

В отличие от экстракции бинарными экстрагентами на основе ЧАО, при экстракции комплексных кислот платиновых металлов солями аминов и органических кислот, особенно в области низкой кислотности водной фазы, могут также протекать процессы координации молекул амина к платиновому металлу в соответствии с уравнением (6). В этом случае характер зависимости D_{MCl_n} от значений pH водной фазы

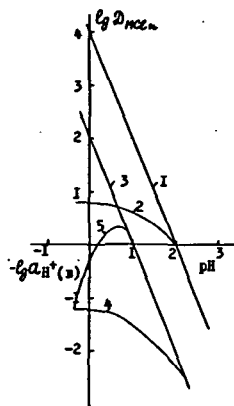


Рис. 6. Расчетные зависи-

мости $\lg D_{MCl_n}$ от кислотности водной фазы при $m=2$.

$\lg \bar{K}_{H^m MCl_n} = 4$ (1,2); 2 (3-5);

$\lg \bar{K}_{HCl} = 0$ (2,4,5).

$C_{R_4NA(исх.)} = 0,1$; $C_{HA(исх.)} =$

$0,1$; $C_{Cl^-(\theta)} = 2$ (1-4).

определяется относительной термодинамической устойчивостью ионных пар $(AmH)_m MCl_n$, координационно-сольватированных комплексов $M(Am)_x Cl_{n-m}$ и бинарного экстрагента $AmHA$.

Важным достоинством бинарной экстракции является возможность варьирования экстракционных свойств экстрагентов при использовании органических катионов и органических анионов различной природы [4]. Как следует из уравнения, связывающего константу бинарной экстракции хлорокомплексной кислоты $K_{H_m MCl_n}$ с физико-химическими константами для исходных систем с ионообменными экстрагентами:

$$K_{H_m MCl_n} = \frac{K_{HA}^m \cdot K_{MCl_n-OH}}{K_A^m \cdot K_{A-OH}^m}, \quad (31)$$

для одного и того же бинарного экстрагента величина $K_{H_m MCl_n}$ определяется значением K_{MCl_n-OH} (константой обмена аниона MCl_n^{m-} на OH^- -ион). Таким образом, порядок экстрагируемости комплексных кислот платиновых металлов бинарным экстрагентом будет соответствовать анионообменному ряду для солей ЧАО. При экстракции платиновых металлов бинарными экстрагентами с одинаковыми органическими катионами и различными органическими анионами экстрагируемость бинарных экстрагентов будет в основном определяться значениями констант кислотной диссоциации K_A соответствующих органических кислот.

Изучено распределение H_2PdCl_4 (рис. 2) и H_2PtCl_6 в системах с солями диоксиламина и органических кислот при постоянной концентрации Cl^- -иона. Спектрофотометрическими исследованиями показано, что при экстракции Pd и Pt из 1-3 моль/л HCl в условиях существования экстрагентов преимущественно в хлоридной форме экстракция протекает по анионообменному механизму с образованием в органической фазе ионных ассоциатов $(R_2NH_2)_2PdCl_4$ и $(R_2NH_2)_2PtCl_6$ соответственно. Процесс осложняется взаимодействиями экстрагируемых соединений и R_2NH_2Cl с органическими кислотами. При экстракции Pd в области низкой кислотности водной фазы также, как в системе с ДОА, в органическую фазу извлекаются координационно-сольватированные комплексы $(R_2NH_2)[Pd(R_2NH)Cl_3]$ и $Pd(R_2NH)_2Cl_2$. Различия в значениях D_{Pd} при экстракции Pd диоксиламином (рис. 2, кривая 1) и его солями - алкилфенолятом (кривая 2) и каприлатом (кривая 3) обусловлено взаимодействиями экстрагируемых комплексов и экстрагента с алкилфенолом и каприловой кислотой. Системы с алкилсалицилатом и алкилфосфатом диоксиламина (рис. 2, кривые 4, 5) характеризуются существенным снижением D_{Pd} при уменьшении кислотности водной фазы.

Уменьшение D_{Pd} обусловлено преимущественным влиянием процесса экстракции по бинарному механизму вследствие значительной устойчивости солей $R_2NH \cdot HA$, которая в случае алкилсалицилата ДОА может быть связана с образованием дополнительной межмолекулярной водородной связи, а в случае алкилфосфата — существенно большим значением K_{α} алкилфосфорной кислоты по сравнению с константами кислотной диссоциации алкилфенола и каприловой кислоты (см. уравнение 3I). Необходимо отметить, что в данных системах из растворов с низкой кислотностью в органическую фазу частично распределяются координационно-сольватированные комплексы палладия.

Распределение H_2PtCl_6 в системах с солями ДОА и органических кислот из 1–3 моль/л растворов HCl осуществляется по анионообменному механизму с образованием экстрагируемых соединений $(R_2NH_2)_2PtCl_6$. При этом значения коэффициентов распределения Pt в системах с солями $R_2NH \cdot HA$ при извлечении из кислых растворов меньше, чем при экстракции хлоридом диоктиламина, что свидетельствует о преимущественном влиянии взаимодействия органических кислот с хлоридом ДОА по сравнению с взаимодействием с экстрагируемым соединением платины. Распределение H_2PtCl_6 из растворов с низкой кислотностью осуществляется преимущественно по бинарному механизму, и экстракционная способность бинарных экстрагентов уменьшается в соответствии с увеличением значений K_{α} соответствующих органических кислот (уравнение 3I).

Различные соли триоктиламина: *n*-трет-бутилфенолят, каприлат, ди(2-этилгексил)фосфат и 5-трет-бутил-2-гексадецилоксисбензолсульфонат использовали для экстракции хлорокислотных комплексов Pd и Pt (рис. 7). Методами распределения при различных составах водной и органической фаз и спектрофотометрическими исследованиями показано, что также, как в системах с ДОА, распределение платиновых металлов из кислых растворов (1–3 моль/л HCl) протекает по анионообменному механизму, т.к. ТОА в этих условиях присутствует в органической фазе в виде хлорида, за исключением системы с алкил(арил)сульфонатом. Значения D_M меняются незначительно при различной кислотности в условиях $C_{Cl^-}(\beta) \sim const$. По сравнению с D_M для хлорида ТОА (рис. 7, кривая I) коэффициенты распределения в присутствии органических кислот (кривые 2–5) уменьшаются, что указывает на преобладающее влияние взаимодействия R_3NHCl с HA по сравнению с взаимодействиями соединений $(R_3NH)_2PdCl_4$ и $(R_3NH)_2PtCl_6$ с органическими кислотами. При этом влияние усиливается в ряду алкилфосфорная < каприловая кислоты < алкилфенол < алкил(арил)сульфокислота. В последнем случае падение D_M в основном объясняется образова-

нием бинарного экстрагента.

В области низкой кислотности водной фазы равновесие (27) смещается в сторону образования бинарных экстрагентов R_3NHA , и распределение компонентов между фазами определяется закономерностями бинарной экстракции минеральных кислот, вследствие чего наблюдается уменьшение значений D_M с ростом pH (рис. 7, кривые 2-5) в отли-

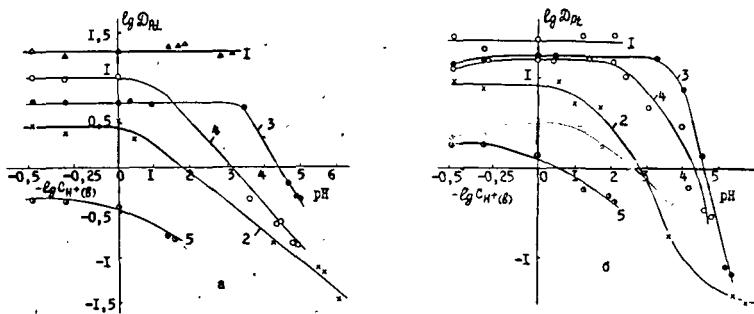


Рис. 7. Экстракция H_2PdCl_4 (а) и H_2PtCl_6 (б) 0,025 моль/л растворами R_3NHCl (1) и R_3NHA (2-5) в толуоле в зависимости от кислотности водной фазы. R_3NHA : *n*-трет-бутилфенолят (2); каприлат (3); ди(2-этилгексил)фосфат (4); 5-трет-бутил-2-гексадецилоксибензол-сульфонат (5) триоктиламина. $C_{HCl} + C_{LiCl} = 3$ моль/л.

чие от исходной системы с R_3NHCl (кривые I). В системах с Pd, как было установлено спектрофотометрическими исследованиями, при $pH > 4$ экстрагируется также координационно-сольватированный комплекс $Pd(R_3N)_2Cl_2$. Полученные результаты показали, что в области протекания экстракции преимущественно по бинарному механизму ($pH > 2$) экстракционная способность бинарных экстрагентов уменьшается в ряду каприлат > алкилфосфат > алкилфенолят > алкил(арил)сульфонат ТОА (рис. 7), что в основном соответствует увеличению K_A органических кислот, за исключением системы с *n*-трет-бутилфенолом (кривые 2). Методом распределения хлорид-иона в системах с $R_3NHCl + xHA$ было показано, что алкилфенол образует с хлоридом ТОА прочные сольваты $R_3NHCl \cdot xHA$, поэтому коэффициенты распределения Pd и Pt в системе с алкилфенолом ниже, чем при экстракции каприлатом и алкилфосфатом ТОА. В системах с алкил(арил)сульфонатом ТОА распределение хлорокомплексных кислот платиновых металлов по бинарному механизму протекает в широкой области кислотности водной фазы вследствие смещения равновесия (27) в сторону образования R_3NHA .

Соли ЧАО характеризуются большей экстракционной способностью по сравнению с солями аминов, причем в этих системах распределение платиновых металлов осуществляется только по анионообменному механизму [2,3]. Поэтому соли ЧАО и органических кислот представляют большой интерес для изучения их в качестве бинарных экстрагентов, т.к. процессы реэкстракции в этих системах протекают значительно легче по сравнению с исходными системами.

Изучено распределение хлорокомплексов палладия, платины (IV) и иридия (IV) в системах с солями тетраоктиламмония и органических кислот в толуоле и хлороформе при $C_{Cl^-}(\theta) = const$ (рис. 8).

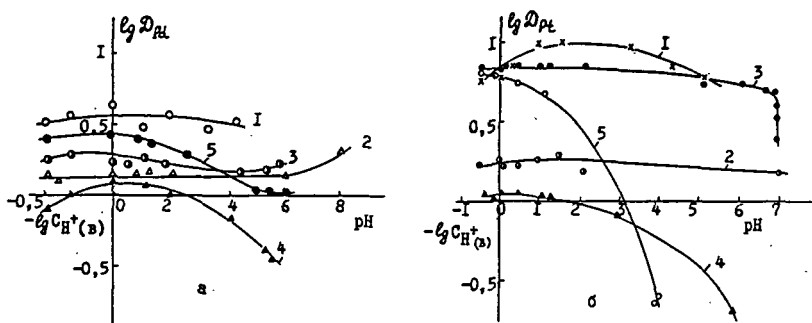
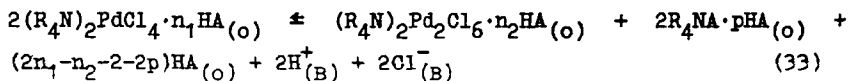
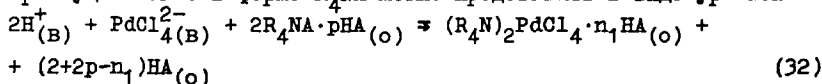


Рис. 8. Экстракция H_2PdCl_4 (а) и H_2PtCl_6 (б) растворами R_4NCl (1) и R_4NA (2-5) в толуоле в зависимости от кислотности водной фазы. R_4NA : *n*-трет-бутилфенолят (2); каприлат (3), 4-этил-2-трет-бутилсалицилат (4), ди(2-этилгексил)фосфат (5) тетраоктиламмония. $C_{NCl} + C_{LiCl} = 3$ моль/л. C_3 , моль/л: 0,005 (а); 0,004 (б).

Экстракция платиновых металлов из кислых растворов (1-3 моль/л HCl) в системах с алкилфенолятом, каприлатом, алкилфосфатом и алкилсалицилатом осуществляется по анионообменному механизму (уравнение 29), осложненному сольватацией компонентов органической фазы молекулами образующихся органических кислот. При экстракции хлорокомплексов Pd в органической фазе присутствуют мономерные $(R_4N)_2PdCl_4$ и димерные $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$ формы, соотношение концентраций которых зависит от избытка экстрагента и, в отличие от исходных систем с R_4NCl , от природы органической кислоты. В отличие от каприлата тетраоктиламмония, при экстракции палладия 0,025 моль/л растворами алкилфосфата ($C_{Pd(исх.)} = 4,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л) в области кислотности 1 моль/л HCl - $pH \sim 6$ в органическую фазу извлекаются

преимущественно тетрахлоропалладаты тетраоктиламмония. При использовании 0,005 моль/л растворов бинарных экстрагентов в системах с алкилфенолятом и алкилсалицилатом тетраоктиламмония при экстракции из кислых растворов извлекаются обе формы палладия, тогда как при экстракции каприлатом и алкилфосфатом тетраоктиламмония в органической фазе образуются преимущественно димерные комплексы. Вероятно, что на устойчивость экстрагируемых соединений Pd в органической фазе в системах с солями тетраоктиламмония и органических кислот, помимо взаимодействий молекул HA с соответствующей солью ЧАО (R_4NCl или R_4NA) влияют также взаимодействия органических кислот с мономерными и димерными формами палладия.

Распределение Pd в системах с солями тетраоктиламмония из слабокислых растворов ($pH > 2$) в условиях существования экстрагента преимущественно в форме R_4NA можно представить в виде уравнений:



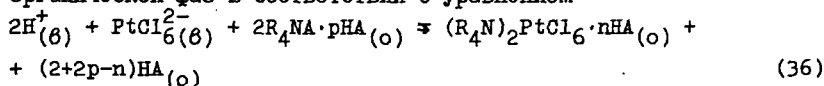
(в приведенных уравнениях учтена в явном виде сольватация молекулами HA бинарного экстрагента и экстрагируемых соединений).

Если в органической фазе образуются только димерные формы (например, при дефиците экстрагента), то равновесие можно записать $2H^+_{(B)} + 2PdCl_4^{2-}_{(B)} + 2R_4NA \cdot pH_{(O)} \rightleftharpoons (R_4N)_2Pd_2Cl_6 \cdot n_2HA_{(O)} + (2+2p-n_2)HA_{(O)} + 2Cl^-_{(B)}$ (34)

Из уравнения (33) видно, что при бинарной экстракции палладия, в отличие от экстракции хлоридом тетраоктиламмония, на состав экстрагируемых соединений влияет не только избыток экстрагента, но и кислотность водной фазы. При уменьшении концентрации ионов водорода равновесие (33) смещается в сторону образования димерных форм палладия, что наблюдается при экстракции, например, каприлатом тетраоктиламмония из слабокислых растворов при избытке экстрагента. Уменьшение D_M при увеличении pH водной фазы (рис. 8) обусловлено протеканием процессов распределения по бинарному механизму (уравнения 32-34). Незначительное изменение D_{Pd} в широкой области кислотности водной фазы при экстракции каприлатом и алкилфенолятом тетраоктиламмония (рис. 8а, кривые 2, 3) связано с большей устойчивостью экстрагируемых соединений Pd по сравнению с соответствующими

щими солями R_4NA . Экстракционная способность бинарных экстрагентов различного состава в основном коррелирует со значениями K_a соответствующих органических кислот. Системы с бинарными экстрагентами на основе алкил(арил)сульфокислот представляют значительный интерес, т.к. в них при эффективном разделении платиновых металлов значительно облегчается процесс рекстракции. В этих системах распределение платиновых металлов по бинарному механизму осуществляется в широкой области кислотности от 3 моль/л HCl до pH ~7, вследствие высокой устойчивости этих бинарных экстрагентов. Константы экстракции HCl, определенные для 5-трет-бутил-2-гексадецилоксобензолсульфоната тетраоктиламмония в толуоле и хлороформе (уравнение 28), весьма малы и составляют соответственно: $\bar{K}_{HCl} = (3,3 \pm 0,73) \cdot 10^{-4}$ и $\bar{K}'_{HCl} = (0,57 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$. Изучено влияние составов водной и органической фаз на экстракцию хлорокислот платиновых металлов алкил(арил)сульфонатом тетраоктиламмония. Показано, что при экстракции палладия в органической фазе преимущественно образуется экстрагируемый комплекс с димерным анионом $(R_4N)_2Pd_2Cl_6$, сольватированный молекулами бинарного экстрагента и органической кислоты, а при экстракции иридия извлекается ионный ассоциат $(R_4N)_2IrCl_6$, сольватированный молекулами R_4NA .

Проведено количественное описание распределения H_2PtCl_6 в системе с алкил(арил)сульфонатом тетраоктиламмония в хлороформе. По данным распределения платины в зависимости от составов водной и органической фаз в соответствии с уравнением



было определено значение $2+2p-n=1$. Поскольку образование димерного аниона HA_2^- для сульфокислот сложного состава не характерно, то есть $p=0$, получаем, что экстрагируемый комплекс сольватирован одной молекулой HA.

По уравнению

$$\bar{K}_{H_2PtCl_6} = \frac{D_{Pt} \cdot C_{HA(\alpha)}}{a_{H^+(\beta)}^2 \cdot C_{R_4NA(\alpha)}^2} \quad (37)$$

с использованием данных распределения H_2PtCl_6 в зависимости от исходной концентрации Pt рассчитана константа экстракции платины из 2 моль/л HCl ($\bar{K}_{H_2PtCl_6} = 0,56 \pm 0,06$). Экспериментальная зависимость D_{Pt} от исходной концентрации бинарного экстрагента удовлетворительно совпадает с расчетной кривой, построенной с использованием полученного значения константы.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что при экстракции хлорокомплексных кислот Pd(II), Pt(IV) и Ir(IV) различными солями тетраоктиламмония, аминов и кислородсодержащих органических кислот в органическую фазу извлекаются ионные ассоциаты, содержащие хлорокомплексные анионы платиновых металлов. На распределение комплексных кислот платиновых элементов оказывают влияние кислотность водной фазы и взаимодействия компонентов органической фазы с органическими кислотами. Экстракционная способность бинарных экстрагентов с различными органическими анионами в основном понижается с увеличением значений констант кислотной диссоциации соответствующих органических кислот. При экстракции H_2PdCl_4 и H_2PtCl_6 установлено, что в области кислотности от 3 моль/л HCl до pH \sim 2 экстракция платиновых металлов бинарными экстрагентами, содержащими одинаковые органические анионы и различные органические катионы, увеличивается в ряду солей DOA < TOA < тетраоктиламмония, что соответствует увеличению основности этих органических оснований.

Значительный интерес представляют бинарные экстрагенты на основе диалкилдитиофосфорных кислот, образующих устойчивые комплексные соединения с платиновыми металлами при непосредственной координации анионов через атомы серы. Исследовано распределение H_2PdCl_4 в системах с ди(2-этилгексил)дитиофосфатами тетраоктиламмония и аминов в толуоле. Показано, что при экстракции алкилдитиофосфатом тетраоктиламмония значения D_{Pd} (15,8) выше, чем при экстракции Pd хлоридом тетраоктиламмония ($D_{Pd} = 4,2$), а также ди(2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой ($D_{Pd} = 0,70$) при равных исходных концентрациях экстрагентов и металла ($C_0 = 0,005$ моль/л, $C_{Pd} = 4,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{HCl} = 1$ моль/л). На экстракцию Pd бинарным экстрагентом, хлоридом тетраоктиламмония и алкилдитиофосфорной кислотой практически не влияет кислотность водной фазы (при $C_{Cl^-}(в) = const$). Спектрофотометрическими исследованиями было показано, что состав экстрагируемых соединений зависит от соотношения концентраций Pd и экстрагента в органической фазе. В условиях избытка R_4NA в органическую фазу извлекается алкилдитиофосфат палладия, а в условиях дефицита бинарного экстрагента экстрагируется комплекс, отличающийся по составу от соединений, образующихся в исходных системах с R_4NCl и диалкилдитиофосфорной кислотой. Методами распределения в зависимости от составов водной и органической фаз, при изучении комплексобразования в органических растворах, данными электронной и ИК-спектроскопии показано, что состав комплекса, образующегося в условиях, близких к насыщению, соответствует сое-

динению $(R_4N)[PdCl_2A]$, в котором алкилдитиофосфат-ион бидентатно координирован к атому Pd. В системах с алкилдитиофосфатами ТОА, ДОА и ОА при экстракции палладия в условиях избытков этих экстрагентов независимо от природы органического катиона и кислотности водной фазы в органической фазе также образуется ди(2-этилгексил)-дитиофосфат палладия. При экстракции H_2PdCl_4 растворами R_3NH и $R_2NH \cdot HA$ в толуоле в условиях дефицита бинарных экстрагентов в органической фазе образуются комплексы со смешанными лигандами.

Таким образом, при экстракции хлорокомплексов палладия алкилдитиофосфатами тетраоктиламмония и аминов в широкой области кислотности водной фазы образуются экстрагируемые соединения с координированными к атому палладия алкилдитиофосфат-ионами, поскольку этот лиганд является более мягким по сравнению с Cl^- -ионом и аминами в соответствии с принципом ЖМКО [8]. По этой же причине не наблюдается образования координационно-сольватированных комплексов с координированными молекулами аминов в системах с их солями с алкилдитиофосфорной кислотой, как это имеет место при экстракции палладия диоктиламином и триоктиламином из слабокислых растворов (см. раздел 2). Аналогичные данные были получены нами для S,N-содержащих экстрагентов различного строения.

5. Возможные аналитические и технологические применения экстракционных процессов с солями аминов и четвертичных аммониевых оснований.

Результаты исследований по экстракции платиновых металлов солями аминов и бинарными экстрагентами на основе аминов и ЧАО послужили основой для разработки экстракционных методов извлечения металлов платиновой группы из растворов сложного состава с целью их аналитического применения и позволили дать ряд рекомендаций по технологическому использованию экстракционных систем с бинарными экстрагентами в гидрометаллургии платиновых и цветных металлов.

При изучении условий анализа элементов платиновой группы в сульфатных растворах метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ААС) с использованием пламенного (Pd, Rh) и непламенного (Ru, Ir, Pt, Rh, Pd) способов атомизации может успешно использоваться при условиях содержания этих металлов выше нижней границы их определения и соотношении благородных металлов к платиновым элементам ниже значений $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^5$. В тех случаях, когда эти условия не соблюдаются, а именно, необходимо проводить концентрирование платиновых металлов, был использован экстракционный метод, а в качестве экстрагента применялся *n*-алкиланилин (АА).

Были проведены исследования по нахождению оптимальных условий количественного извлечения металлов платиновой группы из сульфатных растворов с использованием в качестве экстрагента хлорида АА. На основе полученных результатов разработан комплекс методов определения платиновых металлов в сульфатных и сульфатно-хлоридных производственных растворах, продуктах медно-никелевого производства, включающий различные способы обработки водных растворов перед экстракцией, условия проведения экстракционного концентрирования, в том числе после пробирной плавки, анализ экстрактов атомно-абсорбционными и спектральными методами:

- Экстракционное концентрирование платиновых металлов из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов хлоридом АА и атомно-абсорбционное определение этих металлов в экстрактах с использованием графитовой кюветы НГА-74.

- Экстракционное концентрирование платиновых металлов из сульфатных и сульфатно-хлоридных растворов, содержащих низкие концентрации Pt и Pd ($<5-10$ мг/л), смесью хлорида АА и нефтяных сульфидов с последующим определением этих металлов в экстрактах методом ААС с использованием графитовой кюветы.

- Экстракционно-спектральное определение платиновых металлов и золота в продуктах медно-никелевого производства (катодном никеле, медно-никелевом купоросе и карбонате никеля) с низкими содержаниями этих элементов ($10^{-5} - 10^{-7}\%$). Экстракционное концентрирование платиновых металлов и золота смесью хлорида АА и нефтяных сульфидов проводится как из растворов кислотного разложения анализируемых продуктов, так и после пробирного концентрирования этих продуктов на никелевый штейн.

Разработанные методы внедрены в ЦХЛ Норильского горно-металлургического комбината.

Исследованы возможности применения бинарных экстрагентов различного состава для извлечения платиновых и сопутствующих металлов в целях их извлечения, разделения и концентрирования.

Проведена разработка нового экстракционного способа извлечения и разделения платиновых металлов с использованием бинарных экстрагентов. По данным распределения платиновых и сопутствующих (медь, никель, железо) металлов в системах с солями тетраалкиламмония и анионами различных органических кислот выбраны наиболее перспективные бинарные экстрагенты. Так, системы с бинарными экстрагентами на основе относительно сильных алкил(алкокси)ароматических сульфокислот характеризуются эффективным отделением платины и палладия от платиновых металлов-спутников (в степени окисления