

ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 4-[(ГЕКСИЛСУЛЬФАНИЛ)МЕТИЛ]-3,5-ДИМЕТИЛИЗОКСАЗОЛОМ

© 2021 г. Г. Р. Анпилогова*, Л. А. Баева, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
пр. Октября 69, Уфа, 450054 Россия

*e-mail: sulfur@anrb.ru

Поступило в Редакцию 14 июля 2021 г.

После доработки 29 июля 2021 г.

Принято к печати 31 июля 2021 г.

Изучены экстракционные свойства нового экстрагента – 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметилизоксазола (разбавитель толуол) – в условиях извлечения палладия(II) из солянокислых растворов. Экстрагент эффективно и с высокой селективностью относительно Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Al(III) извлекает Pd(II) из 0.1–6 М. растворов HCl. Установлен координационный механизм экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl с образованием экстрагируемого соединения $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-L})_2\text{PdCl}_2]$. Оценены значения концентриционной константы и термодинамических параметров экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl. Палладий(II) количественно реэкстрагируется солянокислым раствором тиомочевины.

Ключевые слова: экстракция, 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметилизоксазол, палладий(II), хлористоводородная кислота

DOI: 10.31857/S0044460X21090195

Палладий – один из наиболее востребованных и дорогих металлов платиновой группы [1]. Большая часть потребляемого в мире палладия используется в электронной, химической, нефтехимической и автомобильной промышленности. Селективное и полное извлечение платиновых металлов из растворов выщелачивания вторичного сырья (электронный лом, отработанные промышленные и автомобильные катализаторы и др.) особенно актуально для стран, не имеющих природных источников этих металлов [2]. В гидрометаллургии платиновых металлов при переработке концентратов и вторичного сырья получают солянокислые растворы. Разделение и очистку платиновых металлов проводят по классической технологии осаждения или с использованием более эффективных и технологичных экстракционных и сорбционных методов. В технологической экстракционной схеме для селективного извлечения палладия(II) исполь-

зуются диалкилсульфиды (алкил–гексил, октил), α - и β -гидроксиоксиды (LIX 63, LIX 64N, LIX 84I) [3, 4]. Общий недостаток этих промышленных экстрагентов – медленная скорость извлечения Pd(II). Добавка солей четвертичных аммониевых оснований или третичных аминов ускоряет экстракцию, но ухудшает селективность извлечения Pd(II).

В обзорных работах [4, 5] рассмотрен широкий ряд промышленных и синтезированных за последние 20 лет экстрагентов различных классов в аспекте селективности, эффективности и кинетики извлечения палладия(II) из солянокислых растворов. Анализ литературных данных показал, что высокой селективностью характеризуются в основном серосодержащие экстрагенты, извлекающие Pd(II) по координационному механизму и не протонирующиеся при контакте с кислотными растворами [4]. К ним относятся функционализированные алифатическими тиоэфирными

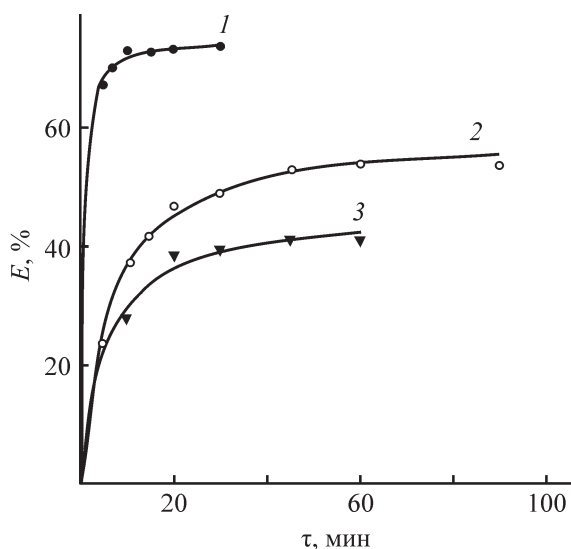


Рис. 1. Кинетические кривые экстракции Pd(II) из солянокислых сред раствором реагента **L** в толуоле (c_L 0.0040 моль/л). 1 – 0.1 моль/л HCl, c_{Pd} 0.0048 моль/л; 2 – 1.0 моль/л HCl, c_{Pd} 0.0048 моль/л; 3 – 4.0 моль/л HCl, c_{Pd} 0.0051 моль/л.

группами N,N-диалкилзамещенные моноамиды и N,N,N',N'-тетраалкилзамещенные диамины [6, 7], N,N,N',N'-тетра-(2-этилгексил)дитиодигликольамид [8]; новые макроциклические экстрагенты – диметоксидиоксидибензо-14-краун-эфиры [9]; пинцерные SCS-лиганды – 1,3-бис[2-(октилсульфанил)пропан-2-ил]бензол и 1,3-бис[2-(октилсульфанил)метил]бензол [10]; хелатообразующий дитиоэфир – 1,2-бис(2-метоксиэтилсульфанил)-бензол [11]; функционализированные алкилсульфанилметильными группами каликс[4,6]арены [12], тиоамидными группами азотиакаликс[4]арены [13]; экстрагенты с двумя тиоамидными группами – *n*- и *m*-бис(диметилтиокарбамоилокси)бензолы и др. [14, 15]; новый тиофосфатный экстрагент 1,3-бис(диэтокситиофосфиноилокси)бензол [16].

Нами изучены новые комплексообразующие бидентатные реагенты: 4-[(гексилсульфанил)-метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразол (хлороформ) и 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (толуол, хлороформ) – высокоэффективные экстрагенты для извлечения палладия(II) из солянокислых растворов. Уменьшение основности аминотиамида путем введения фенильного заместителя к атому N¹ пиразольного кольца позволило повысить селективность экс-

трагента по палладию(II) относительно меди(II) и платины(IV) [17, 18]. С целью расширения области селективной экстракции палладия(II) относительно платины(IV) (из солянокислых растворов с концентрацией более 2 моль/л HCl) и железа(III) (из растворов с концентрацией HCl более 3–4 моль/л) проведено дальнейшее уменьшение основности экстрагента путем замены пиразольного кольца изоксазольным. Сведения об экстракционных свойствах реагентов с диалкилсульфидным заместителем в изоксазольном кольце отсутствуют.

Нами изучены экстракционные свойства нового комплексообразующего экстракционного агента 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметилизоксазола (толуол) в условиях извлечения палладия(II) из солянокислых растворов.

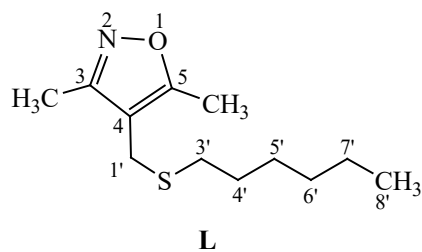
Предварительно установлено, что 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметилизоксазол (**L**, схема 1) характеризуется низкой растворимостью в воде (~0.061 г/л при 20°C).

Хлороформ и толуол могут быть использованы в качестве разбавителя реагента **L** при извлечении палладия(II) из солянокислых растворов. Выбор толуола обусловлен применением ароматических разбавителей в промышленных экстракционных процессах [4]. Реагент **L** можно отнести к нейтральным экстрагентам, поскольку экстракция кислоты 0.030 М раствором реагента **L** в толуоле из 0.1–5 М растворов HCl не обнаружена, а степень его протонирования при контакте с 6 М раствором HCl не превышает 4%.

Время установления равновесия экстракции палладия(II) реагентом **L** (толуол) из 0.1, 1 и 4 М растворов HCl составляет 10, 60 и 45 мин соответственно (рис. 1).

Более быстрая экстракция палладия(II) из 0.1 М раствора HCl реагентом **L** так же, как и

Схема 1.



комплексообразующими экстрагентами *n*-толил-(сульфанилметил)каликс[4]ареном (толуол) [12] и 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (толуол) [18], обусловлена более быстрым замещением внутрисферных молекул воды нейтральными лигандами в аквахлоридных комплексах палладия(II), присутствующих в водном растворе [19], по сравнению с замещением хлорид-ионов в доминирующем комплексе $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ при концентрации HCl в водной фазе более 1 моль/л [19]. В аналогичных условиях 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразол (толуол) извлекает палладий(II) из 0.1 М. раствора HCl в 4 раза медленнее реагента **L** [18], что обусловлено, вероятно, стерическими затруднениями, создаваемыми фенильным заместителем в пиразольном цикле. Время достижения равновесия экстракции палладия(II) данными гетероциклическими реагентами из более кислых 1 и 4 М. растворов HCl сопоставимо [18]. Реагент **L** значительно быстрее извлекает палладий(II) из солянокислых растворов, чем промышленные экстрагенты диоктилсульфид и β -гидроксиоксимы (время установления равновесия экстракции несколько часов [4]) и 1,2-бис(2-метоксиэтилсульфанил)бензол в хлороформе (более 3 ч при экстракции из 1–5 М. растворов HCl [11]). Дальнейшее изучение экстракционных свойств реагента **L** проводили при времени контакта фаз 1 ч.

Установлено, что реагент **L** с высокой эффективностью извлекает палладий(II) из 0.1–1 М. растворов HCl (рис. 2). С увеличением концентрации хлористоводородной кислоты до 6 моль/л степень извлечения палладия(II) уменьшается до 92%, что несколько ниже, чем при экстракции 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (толуол) в аналогичных условиях (96%) [18]. При экстракции палладия(II) из растворов с концентрацией кислоты более 6 моль/л наблюдается образование третьей фазы в виде тонкого коричневого осадка на границе раздела фаз, объем которого возрастает с увеличением концентрации HCl в водной фазе до 10 моль/л. Экстракции реагентом **L** из 0.1–6 М. растворов HCl сопутствующих элементов: платины(IV) (c_{Pt} 0.0056 моль/л, c_{L} 0.010 моль/л), железа(III) (0.1–5 моль/л HCl, рис. 2), меди(II), никеля(II) и алюминия(III) ($c_{\text{Cu,Ni,Al}}$ 0.010 моль/л, c_{L} 0.030 моль/л) – не обна-

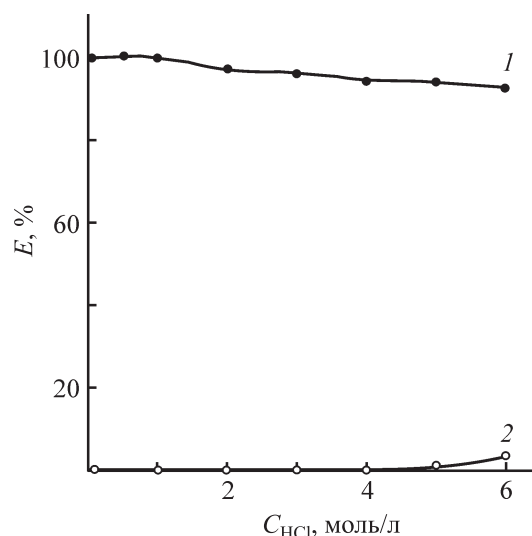


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Pd(II) и Fe(III) реагентом **L** (толуол) от концентрации хлористоводородной кислоты в водной фазе. 1 – c_{Pd} 0.0047 моль/л, c_{L} 0.010 моль/л; 2 – c_{Fe} 0.0096 моль/л, c_{L} 0.030 моль/л; время контакта фаз – 1 ч.

ружено (в пределах ошибки определения). В одинаковых условиях экстракции степень извлечения железа(III) из 6 М. раствора HCl реагентом **L** (рис. 2) значительно ниже, чем 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (89%) [18].

Таким образом, замена пиразольного кольца в структуре аминосульфида менее основным изоксазольным позволила повысить селективность экстрагента (реагент **L**) по палладию(II) относительно платины(IV), железа(III) и меди(II), существенно увеличить интервал концентрации кислоты (до 6 моль/л) для высокоселективного отделения палладия(II) от платины(IV) и железа(III) по сравнению с промышленными диалкилсульфидами и аминосульфидами на основе пиразола [4, 17, 18], а также расширить область применения реагента **L** для извлечения палладия(II) до 6 моль/л растворов HCl и использовать подходящий для промышленных процессов ароматический разбавитель по сравнению с 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1*H*-пиразолом (0.1–4 моль/л HCl, разбавитель хлороформ) [17].

В равновесных условиях при постоянной ионной силе водного раствора 2 моль/л (HCl + NaCl) коэффициент распределения палладия(II)

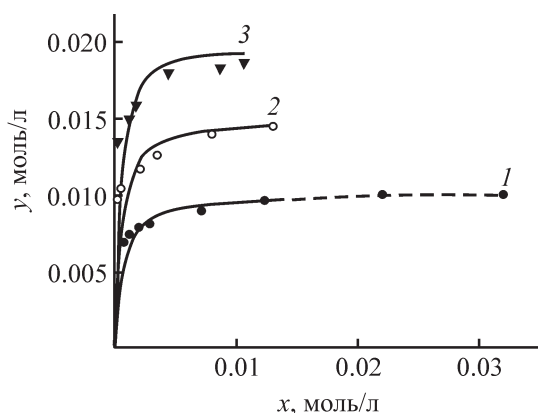


Рис. 3. Изотермы экстракции Pd(II) из 1 М. растворов HCl реагентом **L** (толуол). c_L 0.010 (1), 0.015 (2) и 0.020 (3) моль/л; точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные.

практически не зависит от концентрации ионов H^+ в области 0.1–2 г-ион/л (D_{Pd} 12.9 ± 0.1 при c_{Pd} 0.0058 моль/л, c_L 0.010 моль/л). Увеличение концентрации NaCl от 0 до 3 моль/л при постоянной концентрации кислоты в водной фазе 1 моль/л (c_{Pd} 0.0047 моль/л и c_L 0.010 моль/л) сопровождается уменьшением коэффициента распределения палладия(II) от $\sim 10^4$ до 18 и небольшим изменением степени извлечения: от 99.9 до 94.6%. Данные факты наряду с достаточно медленным установлением равновесия экстракции палладия(II) из 1 и 4 М. растворов HCl позволяют предположить координационный механизм экстракции палладия(II) из солянокислых растворов непротонированной формой реагента **L**. Подтверждением координационного механизма может служить присутствие в видимой области электронных спектров поглощения (ЭСП) экстрактов палладия(II), полученных при концентрации HCl в водной фазе 0.1–6 моль/л в условиях, (рис. 2) полосы поглощения (плечо) с максимумом при 423 нм ($\epsilon \sim 300$), соответствующей $d-d$ -переходам в ионе палладия(II) в плоскоквадратных хлорокомплексах с нейтральными S- и S,N-лигандами [17, 18].

Для получения большей информации о механизме и стехиометрии экстракционного взаимодействия рассмотрены изотермы экстракции палладия(II) из 1 М. раствора HCl; экстрагируемое соединение палладия(II), выделенное из насыщенного при данной кислотности водной фазы экс-

тракта, охарактеризовано элементным анализом и рядом спектральных методов.

Крутизна начальных участков изотерм экстракции палладия(II) (рис. 3) свидетельствует о высокой эффективности экстрагента. Сольватное число палладия(II), определенное методом насыщения (рис. 3, 1), равно единице.

Содержание элементов в экстрагируемом соединении соответствует составу $PdCl_2L$, что согласуется со значением сольватного числа. В молекуле реагента **L** два электронодонорных атома: атом S тиозфирной группы и атом N изоксазольного кольца – способны к образованию донорно-акцепторной связи с палладием(II). Известно, что в комплексах типа $[PdCl_2L_2]$ изоксазол и 3,5-диметилизоксазол координируются к центральному иону металла через атом азота [20, 21].

Поскольку взаимное расположение донорных атомов реагента **L** неблагоприятно для образования комплекса хелатного типа, то, можно предположить, что в экстрагируемом соединении реагент **L** выступает в роли мостикового лиганда, а само соединение представляет собой полиядерный комплекс, как и соединения палладия(II), экстрагируемые из 1 М. растворов HCl аминосульфидами на основе пиразола [17, 18]. Для описания экстракции палладия(II) по координационному механизму с образованием n -ядерного экстрагируемого хлорокомплекса может быть предложено уравнение (1) [22].



Концентрационная константа равновесия экстракции имеет вид (2).

$$K_{ex} = [Pd_nCl_{2n}L_n]_{org} \cdot [Cl^-]_{aq}^{2n} / ([PdCl_4^{2-}]_{aq}^n \cdot [L]_{org}^n). \quad (2)$$

Принимая равновесные концентрации палладия(II) в водной фазе, экстрагируемого соединения и реагента **L** в органической фазе соответственно: $[PdCl_4^{2-}]_{aq} = x$, $[Pd_nCl_{2n}L_n]_{org} = y/n$, $[L]_{org} = c_L - y$, где c_L – исходная концентрация реагента, y – равновесная концентрации палладия(II) в экстракте, моль/л, получаем выражение (3).

$$K_{ex} = y[Cl^-]_{aq}^{2n} / [n \cdot x^n \cdot (c_L - y)^n]. \quad (3)$$

После замены $y/x = D_{Pd}$ и логарифмирования уравнения (3) получена зависимость $\lg D_{Pd}$ от

концентрации компонентов экстракционной системы (4).

$$\lg D_{\text{Pd}} = \lg K_{\text{ex}} + \lg n + (n-1)\lg x + n\lg(c_{\text{L}} - y) - 2n\lg[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \quad (4)$$

В интервале концентраций c_{L} 0.005–0.020 моль/л по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\lg D_{\text{Pd}}$ от $\lg(c_{\text{L}} - y)$ (коэффициент прямолинейной корреляции по методу наименьших квадратов r 0.999, $\text{tg} \alpha$ 2.05), полученной при постоянной равновесной концентрации палладия(II) в водной фазе $x = 0.0020$ моль/л и концентрации хлорид-ионов, равной концентрации хлористоводородной кислоты, $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} \approx c_{\text{HCl}} = 1$ моль/л, определено число $n = 2$. Следовательно, экстрагируемое соединение, вероятно, является биядерным. Значения K_{ex} для начальных участков изотерм экстракции рассчитывали по уравнению (3) при $n = 2$, используя рассчитанные значения концентрации хлорид-ионов в водной фазе $[\text{Cl}^-]_{\text{aq}} = c_{\text{HCl}} + 2y$, моль/л. Доверительный интервал концентрационной константы экстракции K_{ex} $(1.92 \pm 0.62) \times 10^8$ рассчитан по t-распределению Стьюдента для P 0.95 и числа экспериментальных точек 6 в области равновесных концентраций палладия(II) в водной фазе 0.0012–0.0028 моль/л и c_{L} 0.005–0.020 моль/л. Отклонение расчетных значений y от экспериментальных не превышает 6% в области концентраций $x = 0.0012$ –0.0130 моль/л почти до полного насыщения органической фазы (рис. 3).

Концентрационная константа экстракции палладия(II) из 1 М. раствора HCl уменьшается с возрастанием температуры от 10 до 40°C, следовательно, экстракция – экзотермический процесс. В соответствии с интегральной формой уравнения Вант-Гоффа (5) по тангенсу угла наклона прямолинейной зависимости $\ln K_{\text{ex}} = f(1/T)$ оценен термодинамический параметр экстракции $\Delta H = -10.2 \pm 0.8$ кДж/моль.

$$\ln K_{\text{ex}} = -\Delta H/(RT) + \text{Constant}, \quad (5)$$

где $R = 8.314$ Дж/(моль·К).

Оценка термодинамических параметров ΔG и ΔS экстракции палладия(II) из 1 М. растворов HCl при 297 К проведена по уравнениям (6) и (7) соответственно: $\Delta G = -47.1 \pm 0.8$ кДж/моль, $\Delta S = 124 \pm 6$ Дж/(моль·К).

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{ex}}, \quad (6)$$

$$K_{\text{ex}} 1.92 \times 10^8,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7)$$

Экстрагируемое соединение $\text{Pd}_2\text{Cl}_4\text{L}_2$ хорошо растворимо в толуоле, хлороформе и ацетоне, мало растворимо в этаноле, нерастворимо в гексане и в воде. Низкое значение молярной электропроводности раствора соединения в ацетоне $0.7 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{моль})$ свидетельствует о том, что оно представляет собой нейтральный комплекс.

В ЭСП раствора соединения в хлороформе присутствуют интенсивная полоса поглощения переноса заряда $\text{L} \rightarrow \text{Pd}$ с максимумом при 302 нм (ϵ 5600) и слабая полоса с максимумом при 417 нм (ϵ 268), соответствующая $d-d$ -переходам в ионе палладия(II). Спектр соединения аналогичен спектрам плоско-квадратных комплексов палладия(II) с аминотульфидами хелатного типа $[\text{PdCl}_2\text{L}]$ [23] и спектру экстрагируемого комплексного соединения $[\text{PdCl}_2\mu\text{-L}]_n$ $\{n > 2, \text{L} = 4-[(\text{гексилсульфанил})\text{-метил}]-3,5\text{-диметил-1H-пиразол}\}$ с плоско-квадратной геометрией координационных узлов [17]. В ЭСП экстрагируемого соединения наблюдается также край сильно интенсивной полосы переноса заряда $\text{Cl} \rightarrow \text{Pd}$, максимум которой, вероятно, находится в области 240–250 нм [17, 23]. Присутствующие в дальней области ИК спектра экстрагируемого соединения две интенсивные полосы при 365 и 349 см^{-1} соответствуют частотам валентных колебаний $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ в координационных узлах *цис*-конфигурации, как в спектрах хелатных комплексов $[\text{PdCl}_2\text{L}]$, где $\text{L} = 1,1'-(3\text{-тиапентан-1,5-диил})\text{-бис}(3,5\text{-диметил-1H-пиразол})$ (координационный узел *цис*- PdCl_2NS) и $1,1'-(3\text{-оксапентан-1,5-диил})\text{-бис}(3,5\text{-диметил-1H-пиразол})$ (*цис*- PdCl_2N_2) [24, 25]. В ближней области (4000–600 см^{-1}) ИК спектр экстрагируемого соединения мало отличается от спектра реагента **L** (вазелиновое масло). Смещение полосы поглощения валентных колебаний связи $\nu(\text{C}=\text{N})$ изоксазольного кольца в спектре экстрагируемого соединения на 11 см^{-1} в низкочастотную область относительно ее положения в спектре реагента (при 1639 см^{-1}) косвенно свидетельствует о координации реагента к ионам палладия(II) через атом азота. Это согласуется с данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C для экстрагируемого соединения.

Значительное слабопольное смещение синглетных сигналов протонов метильных заместителей изоксазольного кольца 3-CH₃ и 5-CH₃ в спектре ЯМР ¹H экстрагируемого соединения (на 0.24 и 0.32 м. д. соответственно относительно их положения в спектре реагента **L**), а также сигналов атомов углерода данных метильных групп (на 1.8 и 2.0 м. д. соответственно) и сигналов атомов гетероцикла C³ и C⁵ (на 3.7 и 6.2 м. д. соответственно) в спектре ЯМР ¹³C экстрагируемого соединения относительно положения сигналов соответствующих атомов в спектре реагента **L** позволяет предположить участие атома азота изоксазольного кольца в образовании координационной связи.

В спектре ЯМР ¹H экстрагируемого соединения наибольшее изменение химического сдвига наблюдается для уширенного синглетного сигнала неэквивалентных протонов соседней с атомом серы метиленовой группы ($\Delta\delta = 0.45$ м. д.). В спектре ЯМР ¹³C сильное смещение в слабое поле испытывают сигналы углеродных атомов C^{1'} ($\Delta\delta = 7.5$ м. д.) и C^{3'} ($\Delta\delta = 4.6$ м. д.) гексилсульфанилметильного заместителя. В совокупности эти данные указывают на координацию реагента через атом серы [17, 18, 23].

Таким образом, данные ИК и ЯМР спектроскопии свидетельствуют о том, что реагент **L** координирован к ионам палладия(II) через донорные атомы серы и азота. Вероятные координационные узлы PdCl₂NS в комплексе [Cl₂Pd(μ -L)₂PdCl₂] имеют *цис*-конфигурацию.

В одинаковых условиях [*c*_{Pd} 0.0055 моль/л, *c*_L 0.0050 моль/л, разбавитель толуол, соотношение водной (В) и органической (О) фаз В:О = 1:1, время контакта фаз 1 ч] эффективность экстракции палладия(II) из 1 М. раствора HCl реагентом **L** (*D*_{Pd} 1.8) меньше, чем 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-1-фенил-1*H*-пиразолом (*D*_{Pd} 5.6 [18]), что обусловлено, вероятно, меньшей электронодонорной способностью атома N² изоксазольного цикла.

Изучение возможности использования реагента **L** в циклическом режиме экстракция–реэкстракция показало, что при проведении трех циклов, включающих стадии экстракции палладия(II) из 1 М. раствора HCl (*c*_{Pd} 0.0056 моль/л, *c*_L 0.010 моль/л, время контакта фаз 1 ч), реэкстракции палладия(II) раствором, содержащим по 0.1 моль/л

тиомочевины и HCl (время контакта фаз 10 мин) и промывки экстрагента 1 М. раствором HCl (В:О = 1:1, время контакта фаз 3 мин), экстракция палладия(II) уменьшилась от 99% в первом цикле до 97% в последнем, реэкстракция составляла не менее 99% в каждом цикле.

Высокая эффективность реагента **L** позволяет проводить концентрирование палладия(II) при небольшом стехиометрическом избытке реагента и меньшем времени контакта фаз. Показана возможность 10-кратного концентрирования палладия(II) из 1 М. раствора HCl (*c*_{Pd} 0.0056 моль/л, *c*_L 0.17 моль/л, В:О = 10:1, время контакта фаз 20 мин) с полным (> 99.9%) извлечением палладия(II) в органическую фазу. Реэкстракция палладия(II) солянокислым (0.1 моль/л HCl) 0.8 М. раствором тиомочевины при В:О = 1:1 и времени контакта фаз 15 мин составила > 99.9%.

Результаты проведенных исследований показали, что нейтральное комплексобразующее соединение 4-[(гексилсульфанил)метил]-3,5-диметилизоксазол **L** (в толуоле) является эффективным и высокоселективным экстрагентом для извлечения палладия(II) из 0.1–6 М. растворов HCl с умеренным солевым фоном. Возможность применения ароматического разбавителя позволяет использовать экстрагент в гидрометаллургических процессах для концентрирования и высокоселективного отделения палладия(II) от Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Al(III) в циклическом режиме экстракция–реэкстракция. Палладий(II) извлекается из 1 М. растворов хлористоводородной кислоты нейтральной формой реагента **L** по координационному механизму с образованием экстрагируемого соединения [Cl₂Pd(μ -L)₂PdCl₂].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали K₂PdCl₄, полученный известным методом [26] из PdCl₂ (Ч, ОАО «Красцветмет»), реактивы и растворители, указанные в работе [18]. Концентрацию Pd(II) и Pt(IV) в водных растворах, концентрацию Pd(II) в экстрагируемом соединении определяли спектрофотометрическими методами с хлоридом олова(II) [18, 19]. Концентрацию ионов других металлов в водных растворах определяли комплексонометрическими методами [17, 18].

Методики проведения спектрофотометрических анализов и исследований, регистрации спектров ЯМР ^1H и ^{13}C соединений (растворитель CDCl_3), определения температуры плавления экстрагируемого соединения см. [18]. ИК спектры соединений регистрировали на спектрофотометрах IR Prestige-21 (Shimadzu) и Specord M80 в области 4000–400 и 600–250 см^{-1} соответственно (тонкая пленка или вазелиновое масло). Удельную электропроводность 0.001 М. раствора экстрагируемого соединения в ацетоне (ХЧ, АО «ЭКОС-1») определяли с помощью кондуктометра типа ОК 102/1 (Венгрия) с электродом ОР-907/3. Запись ИК и ЯМР спектров и элементный анализ соединений выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии РАН и Регионального центра коллективного пользования «Агидель» Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

Экстракцию ионов металлов и соляной кислоты и рекстракцию палладия(II) проводили по методике [18] при $24 \pm 1^\circ\text{C}$, объемное соотношение водной (В) и органической (О) фаз В:О = 1:1, разбавитель – толуол. Экстракцию соляной кислоты проводили при времени контакта фаз 10 мин, достаточном для установления экстракционного равновесия. Время расслоения фаз во всех экспериментах составляло 30–60 с.

4-[(Гексилсульфанил)метил]-3,5-диметил-изоксазол (L) получали методом гетероциклизации 3-[(гексилсульфанил)метил]пентан-2,4-диона при взаимодействии с солянокислым гидроксиламином в этаноле в присутствии NaOH при нагревании и очищали хроматографическим методом [27]. Соединение представляет собой вязкую бесцветную жидкость. Его индивидуальность подтверждена элементным анализом, методами ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. Спектральные характеристики соответствуют литературным данным [27], чистота, по данным газожидкостной хроматографии и спектроскопии ЯМР, не менее 97%. Реагент **L** хорошо растворим в ацетоне, ацетонитриле, этаноле, хлороформе, толуоле и гексане. Растворимость реагента в воде определяли по описанной методике [17]. Концентрацию реагента в насыщенном водном растворе оценивали методом электронной спектроскопии в среде вода–этанол (1:1) при длине волны 216.5 нм (ϵ 4930),

соответствующей максимуму широкой полосы поглощения (плечо) $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов 3,4,5-триалкилзамещенного изоксазольного кольца [28]. Растворы реагента **L** в толуоле готовили по точным навескам.

Экстрагируемое соединение палладия(II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-L})_2\text{PdCl}_2]$ осаждали гексаном из насыщенного экстракта, полученного при концентрации HCl в водной фазе 1 моль/л, c_{Pd} 0.0165 моль/л, c_{L} 0.060 моль/л, В:О = 10:1 и времени контакта фаз 1 ч. Промытое гексаном соединение сушили на воздухе. Выход 71%, светло-желтый порошок, т. пл. $101\text{--}106^\circ\text{C}$. ИК спектр (вазелиновое масло), ν , см^{-1} : 1628 ср ($\text{C}=\text{N}$), 349 ср, 365 с ($\text{Pd}-\text{Cl}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.89 т (3H , C^8H_3 , ^3J 6.7 Гц), 1.24–1.38 м (4H , $\text{C}^{6',7'}\text{H}_2$), 1.38–1.52 м (2H , C^5H_2), 1.75–1.88 м и 1.88–2.00 м (2H , $\text{C}^4'\text{H}_2$), 2.40–2.76 м (2H , $\text{C}^3'\text{H}_2$), 2.52 с (3H , CH_3C^3), 2.67 с (3H , CH_3C^5), 3.83–3.94 уш. с (2H , $\text{C}^1'\text{H}_2$). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 12.1 ($\underline{\text{CH}_3\text{C}^5}$), 12.8 ($\underline{\text{CH}_3\text{C}^3}$), 14.0 (C^8), 22.4 (C^7), 28.2, 28.6 (C^4' , C^5'), 31.1, 31.2 (C^1' , C^6'), 36.3 (C^3'), 110.9 (C^4); 163.3 (C^3), 171.9 (C^5). Найдено, %: С 35.41; Н 5.43; Cl 16.29; N 3.27; Pd 28.88; S 7.89. $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2\text{Pd}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 35.61; Н 5.24; Cl 17.52; N 3.46; Pd 26.29; S 7.92.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Анпилогова Галина Рудольфовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6541-3285>

Баева Лариса Асхатовна, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4475-8556>

Муринов Юрий Ильич, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8199-1912>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.Г. Голубяниковой (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за регистрацию ИК спектров и Н.Г. Афзалетдиновой (Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН) за определение молярной электропроводности раствора экстрагируемого соединения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания (темы № АААА-А20-120012090027-6 и № АААА-А19-119011790021-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cowley A. // Pgm Market Report May 2021. Johnson Matthey PLC, 2021. 60 p.
- Moon J., Nishihama S., Yoshizuka K. // Solvent Extr. Ion Exch. 2018. Vol. 36. N 5. P. 470. doi 10.1080/07366299.2018.1527806
- Bernardis F.L., Grant R.A., Sherrington D.C. // React. Funct. Polym. 2005. Vol. 65. N 3. P. 205. doi 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.05.011
- Wang J., Xu W., Liu H., Yu F., Wang H. // Min. Eng. 2021. Vol. 163. P. 106798. doi 10.1016/j.mineng.2021.106798
- Paiva A.P. // Metals. 2017. Vol. 7. N 11. P. 505. doi 10.3390/met7110505
- Narita H., Morisaku K., Tamura K., Tanaka M., Shiwa-ku H., Okamoto Y., Suzuki S., Yaita T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. N 9. P. 3636. doi 10.1021/ie404363b
- Narita H., Tanaka M., Morisaku K. // Miner. Eng. 2008. Vol. 21. N 6. P. 483. doi 10.1016/j.mineng.2008.01.011
- Das A., Ruhela R., Singh A.K., Hubli R.C. // Sep. Purif. Technol. 2014. Vol. 125. P. 151. doi 10.1016/j.seppur.2014.01.001
- Torrejos R.E.C., Nisola G.M., Min S.H., Han J.W., Lee S.-P., Chung W.-J. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. Vol. 89. P. 428. doi 10.1016/j.jiec.2020.06.015
- Gandhi R.M., Yamada M., Haga K., Shibayama A. // Sci. Rep. 2017. Vol. 7. N 1. P. 8709. doi 10.1038/s41598-017-09053-z
- Traeger J., Koenig J., Staedtke A., Holdt H.J. // Hydrometallurgy. 2012. Vol. 127–128. P. 30. doi 10.1016/j.hydromet.2012.07.002
- Торгов В.Г., Костин Г.А., Машиков В.И., Корда Т.М., Драпайло А.Б., Касьян О.В., Кальченко В.И. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 11. С. 1932; Torgov V.G., Kostin G.A., Mashukov V.I., Korda T.M., Drapailo A.B., Kas'yan O.V., Kal'chenko V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. Vol. 53. N 11. P. 1809. doi 10.1134/S0036023608110235
- Senthil K., Akiba U., Fujiwara K., Kondo Y. // Sep. Sci. Technol. 2017. Vol. 52. N 8. P. 1365. doi 10.1080/01496395.2017.1288743
- Gandhi M.R., Yamada M., Kondo Y., Shibayama A., Hamada F. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 1243. doi 10.1039/C5RA23146A
- Yamada M., Gandhi M.R., Sato D., Kaneta Y., Kimura N. // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Vol. 55. N 33. P. 8914. doi 10.1021/acs.iecr.6b02135
- Yamada M., Gandhi M.R., Kunda U.M.R., Morti T., Haga K., Shibayama A. // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 191. 105221. doi 10.1016/j.hydromet.2019.105221
- Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Муринов Ю.И. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 8. С. 1065; Anpilogova G.R., Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Murinov Yu.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 8. P. 1100. doi 10.1134/S0036023618080028
- Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Муринов Ю.И. // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 1. С. 104; Anpilogova G.R., Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Murinov Yu.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 65. N 1. P. 106. doi 10.1134/S0036023620010027
- Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. 616 с.
- Pinna R., Ponticelli G., Preti C. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1975. Vol. 37. N 7/8. P. 1681. doi 10.1016/0022-1902(75)80298-3
- Kim J.-S., Song Y.-D. // J. Korean Chem. Soc. 1998. Vol. 42. N 4. P. 369.
- Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии // М.: Металлургия, 1982. С. 85.
- Хисамутдинов Р.А., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И., Никифорова Г.И., Шакирова А.М. // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 11. С. 2864.
- Garsia-Anton J., Pons J., Solans X., Font-Bardia M., Ros J. // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. N 8. P. 3952. doi 10.1002/ejic.200300235
- Boixassa A., Pons J., Solans X., Font-Bardia M., Ros J. // Inorg. chim. acta. 2004. Vol. 357. N 3. P. 827. doi 10.1016/j.ica.2003.10.001
- Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справ. / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 340 с.
- Баева Л.А., Нугуманов Р.М., Фатыхов А.А., Ляпина Н.К. // ЖОрХ. 2018. Т. 54. Вып. 3. С. 439; Baeva L.A., Nugumanov R.M., Fatykhov A.A., Lyapina N.K. // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54. N 3. P. 444. doi 10.1134/S1070428018030120
- The Chemistry of Heterocyclic Compounds / Eds P. Grunanger, P. Vita-Finzi. New-York: J. Willey & Sons Inc., 1991. Vol. 49. Pt 1. P. 8.

Palladium(II) Extraction from Hydrochloric Acid Solutions with 4-[(Hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethylisoxazole

G. R. Anpilogova*, L. A. Baeva, and Yu. I. Murinov

Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Centre of Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

**e-mail: sulfur@anrb.ru*

Received July 14, 2021; revised July 29, 2021; accepted July 31, 2021

The extraction properties of the novel extracting agent 4-[(hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethylisoxazole have been studied in the palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions using toluene as a diluent. The extractant efficiently recovers Pd(II) from the solutions of 0.1–6 mol/L HCl with high selectivity toward palladium(II) over Pt(IV), Cu(II), Ni(II), Fe(III) and Al(III). The coordination mechanism of the extraction of Pd(II) from 1 mol/L HCl solutions with the formation of an extracted compound of the type $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\mu\text{-L})_2\text{PdCl}_2]$ has been established. The values of the concentration constant and thermodynamic parameters of the extraction of Pd(II) were estimated at the aqueous phase acidity of 1 mol/L HCl. Complete stripping of Pd(II) was achieved with a hydrochloric acid solution of thiourea.

Keywords: extraction, 4-[(hexylsulfanyl)methyl]-3,5-dimethylisoxazole, palladium(II), hydrochloric acid