

Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

**XIX Международная Черняевская конференция
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

4–8 октября 2010 года

Сборник тезисов докладов

Часть 1

Новосибирск, 2010

Сборник тезисов докладов XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в двух частях. Часть 1 / Ответственный за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010, 264 с.

Участникам Черняевской конференции 2010 года



Глубокоуважаемые коллеги, дорогие друзья! Я сердечно приветствую организаторов и всех участников Черняевской конференции, местом проведения которой после долгого перерыва выбран Новосибирск. В новосибирском Академгородке, в учреждениях и на предприятиях города всегда проводились важные и интересные работы по платиновым металлам и золоту.

Я обращаюсь к участникам конференции как председатель оргкомитетов многих предыдущих конференций, а также как действующий председатель Научного совета РАН по аналитической химии, являющегося одним из организаторов конференций этой замечательной серии.

Хотелось бы выразить глубокую благодарность Институту неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН за согласие провести конференцию и всю работу по её подготовке.

Искренне желаю всем участникам новых успехов в развитии химии благородных металлов, в разработке новых технологических процессов по их получению, в изучении и использовании их свойств.

Академик РАН Ю.А. Золотов

XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ОАО «Красноярского завода цветных металлов имени В.Н. Гулидова», ОАО «Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов», ЗАО «Уральские Инновационные технологии», ЗАО «Найтек Инструментс», ОАО «Уралэлектромедь», ФГУП НПК "СУПЕРМЕТАЛЛ", ООО «МИЛЛАБ Система».

В сборнике тезисов докладов, представленных на конференцию, отражено современное состояние и достижения теоретических и экспериментальных исследований в области химии платиновых металлов и золота, реакционной способности их соединений, гетерогенных экстракционных и сорбционных систем, а также данные по основным вопросам аналитической химии, технологии и применения благородных металлов.

Материалы конференции опубликованы в 2-х частях сборника тезисов докладов.

В части 1 представлены тезисы пленарных докладчиков, а также секции 1. «Химия соединений платиновых металлов и золота» и 2. «Аналитическая химия платиновых металлов и золота».

Часть 2 содержит тезисы докладов секции 3. «Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота» и секции 4. «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе».

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Российский фонд фундаментальных исследований
<http://www.rfbr.ru>



ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР:

ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»
<http://www.krastsvetmet.ru>



ГК «ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ УРАЛА»
ЗАО «УРАЛЬСКИЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»
<http://pm-ural.com>



ОАО "Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов"
<http://www.ez-ocm.ru>



Компания – ЗАО «Найтек Инструментс»
<http://www.nytek.ru>



ОАО «Уралэлектромедь» (в составе «УГМК-Холдинг»)
<http://www.elem.ru>



ФГУП НПК "СУПЕРМЕТАЛЛ"

141551, Солнечногорский р-н, Андреевка р/п, Московская обл.,
Телефон: (499) 733-60-64
<http://supermetals.com>

ООО «МИЛЛАБ Система»
<http://www.millab.ru>



ЗАО «АВРОРА Лаб»

Ленинский пр-т, д. 31, Москва, Россия
Телефон: (495) 258-8305

INTERTECH Corporation
<http://www.intertech-corp.ru/>



Компания "ЭЛЕМЕНТ"
<http://www.element.ur.ru/>



ОРГКОМИТЕТ

д.х.н. В.П. Федин (ИНХ СО РАН) — председатель оргкомитета

академик Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»

член-корреспондент РАН В.И. Бухтияров (ИК СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе»

член-корреспондент РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота»

д.х.н. С.В. Коренев (ИНХ СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Председатель секции «Химия соединений платиновых металлов и золота»

д.т.н. А.И. Сапрыкин (ИНХ СО РАН) — зам. председателя оргкомитета, Сопредседатель секции «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»

член-корреспондент РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН)

к.х.н. В.В. Васекин (ОАО «НПК Суперметалл»)

В.С. Гетманцев (ОАО «Аурат»)

академик А.В. Елютин (ОАО «Гиредмет»)

к.т.н. А.В. Ермаков (Генеральный директор ЗАО «Уралинтех»)

академик И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

к.х.н. Л.П. Житенко (Гохран РФ)

член-корреспондент РАН Ю.А. Карпов (ОАО «Гиредмет»)

к.т.н. Ю.А. Котляр (ОАО «ГМК Норникель»)

академик Н.Т. Кузнецов (ИОНХ РАН)

член-корреспондент РАН В.Ю. Кукушкин (СПбГУ)

академик И.И. Моисеев (ИОНХ РАН)

к.т.н. С.В. Никифоров (Председатель совета директоров ЗАО «Уралинтех», Управляющий группы компаний ДМУ)

академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН)

д.т.н. А.М. Орлов (ОАО «Гиналмаззолото»)

академик В.Н. Пармон (ИК СО РАН)

член-корреспондент РАН Г.Л. Пашков (ИХХТ СО РАН)

Ф.Г. Махмутов (генеральный директор ОЦМ)

д.х.н. В.А. Собянин (НГУ)

И.В. Тихов (ОАО «Красцветмет им. В.Н. Гулидова»)

д.т.н. А.К. Фролкова (МИТХТ)

д.х.н. Л.М. Левченко (ИНХ СО РАН) — Учёный секретарь конференции

Секция 1. Химия соединений платиновых металлов и золота

Председатель секции — д.х.н. С.В. Коренев (ИНХ СО РАН)

Сопредседатель секции — д.х.н. И.К. Игуменов (ИНХ СО РАН)

Учёный секретарь — д.х.н. В.В. Татарчук (ИНХ СО РАН)

д.х.н. В.В. Белова (ИОНХ РАН)

д.х.н. А.В. Беляев (ИНХ СО РАН)

д.х.н. Т.М. Буслаева (МИТХТ)

д.х.н. А.Б. Венедиктов (ИНХ СО РАН)

д.х.н. С.П. Губин (ИОНХ РАН)

к.х.н. В.А. Емельянов (ИНХ СО РАН)

академик И.Л. Еременко (ИОНХ РАН)

д.х.н. И.А. Ефименко (ИОНХ РАН)

к.х.н. Г.И. Жаркова (ИНХ СО РАН)

академик Н.Т. Кузнецов (ИОНХ РАН)

д.х.н. Н.Б. Морозова (ИНХ СО РАН)

д.х.н. Ю.И. Муринов (ИОХ УНЦ РАН)

академик В.М. Новоторцев (ИОНХ РАН)

д.х.н. С.А. Симанова (СПБГТИ)

Секция 2. Аналитическая химия платиновых металлов и золота

Председатель секции — академик Ю.А. Золотов (ИОНХ РАН)

Сопредседатель секции — д.т.н. А.И. Сапрыкин (ИНХ СО РАН)

Учёный секретарь — к.х.н. И.В. Николаева (ИГМ СО РАН)

Учёный секретарь — к.х.н. Л.П. Житенко (Гохран РФ)

д.г.-м.н. Г.Н. Аношин (ИГМ СО РАН)

д.х.н. А.И. Булавченко (ИНХ СО РАН)

Т.Г. Ильюша (ОАО КЗЦМ)

к.х.н. И.Н. Киселева (ИОНХ РАН)

д.х.н. Н.А. Колпакова (ТПУ)

д.х.н. И.В. Кубракова (ГЕОХИ РАН)

д.х.н. В.В. Малахов (ИК СО РАН)

член-корреспондент РАН Ю.А. Карпов (Гиредмет)

к.х.н. Т.М. Корда (ИНХ СО РАН)

к.т.н. И.К. Фадеева (ОАО «ГМК Норникель», Северо-Западная государственная инспекция пробирного надзора)

**Секция 3. Технология переработки сырья и производство
платиновых металлов и золота**

Председатель секции — член-корреспондент РАН А.И. Холькин (ИОНХ РАН)

Сопредседатель секции — д.т.н. А.К. Фролкова (МИТХТ)

Учёный секретарь — к.х.н. А.А. Вошкин (ИОНХ РАН)

д.т.н. З.С. Абишева (ИМиО РК)

к.т.н. Ю.В. Благодатин (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

к.т.н. В.И. Богданов (ОАО «ЕкЗОЦМ»)

д.г.-м.н. В.В. Дистлер (ИГЕМ РАН)

д.х.н. Д.В. Дробот (МИТХТ)

академик А.В. Елютин (Гиредмет)

академик В.Т. Калинин (ИХТРЭМС РАН)

к.т.н. Ю.А. Котляр (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

член-корреспондент РАН Г.Л. Пашков (ИХХТ СО РАН)

к.х.н. В.Н. Пичков (ИОНХ РАН)

Ф.Г. Махмутов (генеральный директор ОЦМ)

к.т.н. А.Г. Рыжов (ОАО «ГМК «Норильский никель»)

И.В. Тихов (ОАО «Красцветмет»)

д.х.н. В.Г. Торгов (ИНХ СО РАН)

член-корреспондент РАН А.М. Чекмарев (РХТУ)

**Секция 4. Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях,
производство материалов и изделий на их основе**

Председатель секции — член-корреспондент РАН В.И. Бухтияров (ИК СО РАН)

Сопредседатель секции — член-корреспондент РАН Г.С. Бурханов (ИМЕТ РАН)

Учёный секретарь — д.х.н. А.В. Романенко (ИК СО РАН)

д.х.н. А.М. Большаков (МГУИЭ)

к.х.н. В.В. Васекин (ОАО «НПК Суперметалл»)

В.С. Гетманцев (ОАО «Аурат»)

к.т.н. Н.Б. Горина (ИМЕТ РАН)

О.А. Избаш (Московский завод спецсплавов)

академик И.И. Моисеев (ИОНХ РАН)

д.т.н. А.М. Орлов (ОАО «Гиналмаззолото»)

д.х.н. О.Н. Темкин (МИТТХТ)

Глубокоуважаемые участники XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов!



От имени оргкомитета конференции рад приветствовать всех вас в новосибирском Академгородке, где проведение Черняевской конференции становится доброй традицией. Очевидно, что это не случайно. Именно Сибирь является основной российской кладовой платиновых металлов, Урал и Сибирь – сосредоточение центров по переработке полиметаллических руд, содержащих благородные металлы, аффинажу и изготовлению целевых продуктов. Вместе с тем, начиная с ранних 60-х годов прошлого столетия, в Сибири возникли мощные научные организации, проблематикой которых, в той или иной степени, стало исследование соединений благородных металлов. Это, прежде всего, ИК СО РАН, ИНХ СО РАН, ИХХТ СО РАН, ИГХ СО РАН и ведущие Вузы сибирского региона, такие как НГУ, Сибирский федеральный университет, ТПУ и др. Всё это, вместе взятое, с учетом географического расположения Новосибирска, и определяет проведение XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов в Академгородке.

Исследования по химии платиновых металлов и богатая история Черняевских конференций закладывались трудами ученых ИОНХ РАН, МИТХТ, МГУ, СПбГУ, СПбГТИ. У конференций менялись названия, лишь в 1979 году, отмечая выдающиеся заслуги академика И.И.Черняева в исследовании благородных металлов, их было решено именовать Черняевскими, но оставалась основная цель этих форумов - обобщение результатов фундаментальных и прикладных исследований в области химии, анализа, технологии благородных металлов, соединений и материалов на их основе; обсуждение общих тенденций и перспектив развития этих исследований.

На XIX Черняевской конференции наряду с традиционными секциями: «Химия соединений платиновых металлов и золота», «Аналитическая химия платиновых металлов и золота», «Технология переработки сырья и производство платиновых металлов и золота» появилась секция «Применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях, производство материалов и изделий на их основе», что свидетельствует о возрастающей роли платиновых металлов в создании уникальных материалов. О необходимости такой секции свидетельствует количество представленных в ней докладов (более 40).

Оргкомитет конференции с благодарностью отмечает спонсорскую помощь РФФИ, что несомненно свидетельствует о вкладе докладываемых работ в решение фундаментальных проблем химии благородных металлов. О важности нашей конференции для промышленности России, говорит участие в спонсорской помощи её проведения Генерального спонсора ОАО «Красцветмет», группы компаний «Драгоценные металлы Урала», ОАО «ЕЗОЦМ», ОАО «Уралэлектромедь», ФГУП НПК «СУПЕРМЕТАЛЛ», компании «Найтек Инструментс» и ООО «МИЛЛАБ Система». Всем им оргкомитет благодарен и выражает надежду, что новые контакты представителей этих предприятий с исследователями платиновых металлов будут способствовать появлению новых технологий и изделий.

В заключение хочу пожелать участникам конференции успешной работы, новых деловых встреч и полезных контактов.

Председатель Оргкомитета XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, доктор химических наук, профессор В.П.Федин

ОБ ИСТОРИИ ЧЕРНЯЕВСКИХ СОВЕЩАНИЙ



В настоящее время в Новосибирском Академгородке на базе Института неорганической химии им. А.В. Николаева проходит очередное совещание, которое носит название «XIX Международная Черняевская конференция по химии, анализу и технологии платиновых металлов». Следует отметить, что это уже пятое по счету совещание, которое пройдет в Новосибирске: предыдущие состоялись, соответственно, в 1960 (V), 1969 (VIII), 1976 (X) и 1989 (XIV) годах.

История платиновых совещаний насчитывает без малого семь десятилетий. За прошедшее с момента проведения в 1943 году I Совещания сменилось не одно поколение ученых и инженеров, посвятивших свою жизнь уникальным элементам платиновой группы. Сегодня эти совещания собирают широкий круг специалистов в области химии, анализа, технологии и применения платиновых металлов. Без преувеличения можно сказать, что они являются событием для всех платинистов России и стран СНГ.

Нам представляется целесообразным перелистать страницы истории Черняевских совещаний — фактически историю развития исследований по химии и анализу платиновых металлов, золота и серебра, историю становления технологии (аффинажа) благородных металлов в нашей стране. Вспомнить наших великих соотечественников — ученых и организаторов науки и производства, заслуги которых «перед платиновыми металлами», по всей вероятности, еще предстоит оценить.

Итак, I Совещание было организовано в 1943 году в Свердловске (ныне: Екатеринбург) по инициативе руководства Государственного аффинажного завода и посвящалось преимущественно вопросам анализа благородных металлов в сульфидном медно-никелевом сырье и продуктах его переработки в связи с вводом в эксплуатацию комбината по производству меди, никеля, кобальта и платиновых металлов (г. Норильск) из популярных полиметаллических руд, содержащих благородные металлы.

Через два года (1945 год) там же, в Свердловске, состоялось II Совещание, фактически с той же проблематикой, хотя на нем выступили с обзорными постановочными докладами по технологии, анализу и применению платиновых металлов ведущие ученые страны: И.И. Черняев, Н.К. Пшеницын, О.Е. Звягинцев и др. Количество участников и I-го, и II-го Совещаний не превышало 10 человек — ученых из Москвы и Ленинграда, а также инженерно-технические работники Государственного аффинажного завода.

III Совецание прошло в Москве в Институте общей и неорганической химии в 1954 году. Таким образом, минуло долгих девять лет, прежде чем в силу объективных причин удалось его организовать, хотя еще на I Совецании была достигнута договоренность проводить это мероприятие не реже одного раза в два года. В те непростые послевоенные годы усилия всех ученых были привлечены к решению более важной, как виделось руководству Советского государства, проблемы — созданию атомной промышленности.

В дальнейшем интервал между Совецаниями составлял, как правило, три—четыре года: IV Совецание проходило в Свердловске в 1957 году, V-е — в Новосибирске в 1960 году, VI-е — в Красноярске в 1963 году. Все вышеперечисленные Совецания назывались «Совецаниями по анализу благородных металлов». Росла их представительность, но в центре внимания оставались проблемы анализа.

И только в 1966 году на VII Совецании, которое состоялось в Норильске, в программу были включены вопросы химии и технологии благородных металлов (работали три секции). С этого момента Совецания получили статус «Всесоюзных совещаний по химии, анализу и технологии благородных металлов»: VIII-е (1969 г., Новосибирск), IX-е (1973 г., Красноярск), X-е (1976 г., Новосибирск).

В 1979 году в Ленинграде (ныне: Санкт-Петербург) с большим размахом прошло XI Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, на котором было принято решение именовать последующие совещания Черняевскими, в честь особых заслуг академика Ильи Ильича Черняева, крупнейшего специалиста в области химии комплексных соединений металлов платиновой группы.

Последующие XII, XIII и XIV Всесоюзные Черняевские совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов прошли в Москве, Свердловске и Новосибирске, соответственно. В период проведения этих Совещаний работала технологическая секция, в рамках которой обсуждались доклады с грифом «Для служебного пользования», а также секции по применению платиновых металлов (1979 год) и «Новые сплавы и материалы на основе платиновых металлов» (1986 год). На XIV Совецании впервые была организована стендовая сессия.

Следует подчеркнуть, что Совецания обычно проводились при финансовой поддержке крупнейших предприятий цветной металлургии: Красноярского завода цветных металлов (ныне: ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова»), Норильского горно-металлургического комбината им. А.П. Завенягина (ныне: ОАО «Горно-металлургическая компания “Норильский никель”») и ее Заполярный филиал), Свердловского завода по обработке цветных металлов (ныне: ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов») и ряда других.

XV Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов (1993 год, Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова) знаменательно тем, что оно было первым достаточно большим съездом платинистов (количество участников — свыше 150 человек), организованным в трудное постсоветское время. Несмотря на это, Совещание, организованное при финансовой поддержке Красноярского завода цветных металлов и Комдрагмет'а РФ, показало, что в сложный переходный период развития нашей страны уровень исследований в области платиновых металлов, несмотря на значительные финансовые трудности и перебои в материально-техническом обеспечении науки, оставался достаточно высоким.

С учетом изменившейся обстановки XVI-е (Екатеринбург, 1996 год) и последующие Совещания по платиновым металлам стали Международными: — XVII-е в 2001 году и XVIII-е в 2006 году (оба состоялись в Москве). Обращает на себя внимание изменившееся название нашего традиционного Совещания: с 2006 года оно называется «Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов».

Цели этих главных съездов платинистов остаются неизменными: обобщение результатов фундаментальных и прикладных исследований в области химии, анализа, технологии благородных металлов, соединений и материалов на их основе; обсуждение общих тенденций и перспектив их развития.

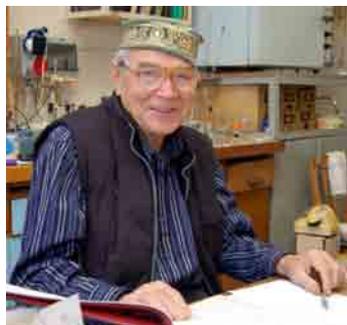
Председатель комиссии по химии и технологии платиновых металлов
Научного совета РАН по неорганической химии,
доктор химических наук, профессор Т.М. Буслаева

Пленарные доклады

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Беляев А.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
abel@niic.nsc.ru*



Проведен анализ работ по исследованию полиядерных комплексов Rh(III), Pt(IV) и Ru(III, IV) в системах, содержащих H₂SO₄, HNO₃ и H₃PO₄. Рассмотрены методологические и методические подходы к получению информации при изучении концентрированных растворов ПМ в минеральных кислотах. Дана оценка информативности применяемых методов исследования: ЯМР, EXAFS, электронной и колебательной спектроскопии, а также химического синтеза твердых фаз и структурных исследований.

Приведены экспериментальные данные по исследованию форм существования Rh(III) в сульфатных, нитратных и фосфатных средах, Pt(IV) и Ru(III, IV) в нитратных средах. Установлено, что в концентрированных растворах сосуществуют две взаимосвязанные системы комплексов: моноядерная и полиядерная. Рассматривается наиболее вероятный механизм образования полиядерных соединений.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Буслаева Т.М.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
buslaevatm@mail.ru*



Технология как «совокупность методов изменения состояния, свойств, формы сырья, материала или полуфабриката, осуществляемых в процессе производства продукции», применительно к платиновым металлам представляет собой чрезвычайно сложный, тесно связанный с получением цветных и малых металлов комплекс технологий, включающий пиро- и гидрометаллургические процессы переработки первичного сырья – преимущественно полиметаллических сульфидных медно-никелевых руд, получение платиновых концентратов и, наконец, самих металлов. В ней все взаимосвязано. Отдельное место в технологии платиновых металлов занимает переработка вторичного сырья. Однако в докладе основное внимание будет традиционно уделено технологии аффинажа как наиболее наукоемкой.

Очевидным является наметившийся особенно в течение последних десятилетий разрыв между современной технологией аффинажа, существующей в России, преимущественно осадительной, и координационной химией платиновых металлов, которая стремительно развивается и сегодня находится на стыке неорганической и органической химии. Преодолеть этот разрыв в нынешних условиях невозможно. Тому есть много причин, среди которых немалую роль играет и проблема подготовки кадров.

Однако нельзя не отметить, что повышение наукоемкости аффинажной технологии, «тонкой» химической технологии платиновых металлов, может быть реально достигнуто за счет внедрения в производство процессов, в основе которых лежит сорбция ионов металлов платиновой группы (сорбционные и хроматографические процессы) на сорбентах (органических и неорганических) с привитыми функциональными группами. Помимо таких преимуществ, как высокая технологичность, относительно высокая скорость достижения равновесия, экологическая чистота метода, отсутствие необходимости использования сложного аппаратного оформления и применения высоких температур, главным достоинством сорбции, несомненно, является селективность.

Селективная сорбция станет тем мостиком, который позволит использовать достижения супрамолекулярной химии для конструирования органических молекул в составе сорбентов, применяемых в технологии получения платиновых металлов.

КАТАЛИЗАТОРЫ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА

Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
vib@catalysis.ru*



Установление причин изменений каталитических свойств металлов, вызванных уменьшением размеров металлических частиц до интервала 1-10 нм, является одной из фундаментальных проблем гетерогенного катализа. Данная проблема, получившая в литературе термин “размерный эффект”, представляет как академический (установление взаимосвязи “структура-свойство”), так и вполне конкретный практический интерес, поскольку ее решение позволяет проводить целенаправленное модифицирование свойств наночастиц металла и синтез гетерогенных металлических катализаторов с улучшенными характеристиками. Особое значение данное направление исследований имеет для разработки конкурентоспособных промышленных гетерогенных катализаторов на основе дорогостоящих металлов платиновой группы.

В данном докладе проанализирована специфика каталитических свойств наночастиц металлов платиновой группы и золота. Рассматривается влияние различных факторов на активность и селективность металлических наночастиц в реакциях полного окисления нормальных углеводородов различной длины (от метана до гексана), гидрирования непредельных углеводородов, разложения NO и низкотемпературного окисления CO. Систематическое изучение “размерных эффектов” в указанных реакциях стало возможным за счет разработки процедур приготовления наноразмерных частиц платиновых металлов и золота на оксидных и углеродных носителях с узким и контролируемым распределением частиц активного компонента по размерам.

Во всех изученных реакциях установлены размерные эффекты различного типа, что позволило определить оптимальные с точки зрения каталитических свойств размеры наночастиц активного компонента. Показано, что величина оптимального размера металлических частиц определяется типом реакции и такими факторами, как характер взаимодействия наночастицы с носителем, сила адсорбции субстратов и продуктов каталитической реакции, электронная и кристаллографическая структура наночастиц.

Результатом проведенных исследований является возможность существенного совершенствования эксплуатационных характеристик гетерогенных катализаторов на основе благородных металлов и/или значительного снижения содержания дорогостоящего металлического компонента.

НАНОБЛОКОВАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

¹Дистлер В.В., ¹Юдовская М.А., ²Битюцкая Л.А., ²Крячко В.В.,
²Гречкина М.В., ²Богатиков Е.В.

¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
РАН (ИГЕМ РАН), Москва, Россия*

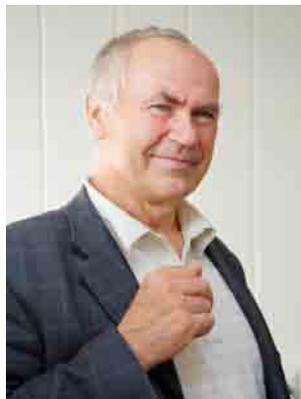
²*Воронежский Государственный университет, Воронеж, Россия
distler@igem.ru*

Возможность построения по крайней мере некоторых минеральных фаз платиновых металлов на основе агрегирования наноразмерных блоков установлена в нескольких природных обстановках. В анализе минерального вещества использован комплекс аналитических средств, включающий атомную силовую микроскопию (АСМ), Оже- и ЭСХА-спектроскопию, просвечивающую (ПЭМ) и сканирующую (СЭМ) электронную микроскопию. Основные природные объекты представлены производными магматического минералообразования, продуктами сублимации высокотемпературных газовых фумарол современных действующих вулканов. В кристаллах иридийной изоферроплатины методом АСМ выявлен особый тип структуры поверхности – наноблоки или «паркетки». Фиксируются наиболее мелкие элементы структуры размером первые десятки нанометра. Обработка АСМ-топограмм иридийной изоферроплатины методами Фурье и вейвлет-анализа позволила выявить и оценить характерные масштабы и самоподобный характер взаимосвязи элементов наноблокковой структуры, отражающей квазикристаллическое строение изоферроплатины. Сумма полученных фактических данных позволяет заключить, что тонкая структура кристаллов изоферроплатины построена на основе правильных закономерных комбинаций наноразмерных блоков, что позволяют рассматривать изучаемые объекты как квазикристаллы. Близкая по сути наноблокковая структура установлена для кристаллов рутениридосмина методом ПЭМ. Возможность процесса агрегирования наноразмерных индивидов фаз благородных металлов зафиксировано в продуктах сублимации газовых флюидов современной вулканической системы вулкана Кудрявый. В составе природных минеральных ассоциаций впервые установлено присутствие платино-хлор-фосфор-углеводородного комплексного соединения $PtCl_2[P(C_4H_9)_3]_2$, сосуществующего с гидроксидом платины, селенидом платины и самородной платиной и рядом других редких фаз переходных и благородных металлов, таких как селен- и рений-углеводородных комплексы. Образование подобных фаз связывается с высокоградиентными процессами, определяющими формирование в конечное время множества соединений различных структур. Такие процессы протекают по гетерогенным реакциям газ – твердое, газ – жидкое – твердое в условиях газотранспортных процессов.

ХИМИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
igumen@niic.nsc.ru



Процессы химического осаждения из газовой фазы (МО CVD), позволяют наносить различные функциональные слои в широчайшем диапазоне толщин - от нескольких нанометров до сотен микрон и входят в число наиболее перспективных нанотехнологий. В настоящее время МО CVD - это десятки различных способов и приемов организации процессов нанесения слоев, различающихся как по совокупности внешних параметров, так и методами активации разложения прекурсора.

Фундаментальной основой данных процессов является химия летучих органометаллических соединений металлов. Применительно к благородным металлам рассмотрено современное состояние проблемы включая синтез исходного соединения и исследования термической стабильности в конденсированной и паровой фазах.

Общим является развитие таких приемов синтеза как изменение структуры лиганда путем вариации типов заместителей, введение нейтрального лиганда, дополняющего координацию центрального атома до типичной, изменение степени окисления центрального атома.

С использованием высокотемпературной масс-спектрометрии *in-situ* исследованы процессы термического разложения летучих комплексов благородных металлов. Предложены механизмы распада данных комплексов в приближении «изолированной молекулы».

Выполнены систематические измерения температурной зависимости давления насыщенного пара комплексов металлов благородных металлов с органическими лигандами. Установлены зависимости давления пара от строения лиганда, природы центрального атома, донорного атома и нейтрального лиганда. Достигнут существенный прогресс в разработке количественного подхода к предсказанию летучести комплексов металлов.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Карпов Ю.А., ¹Барановская В.Б., ¹Ширяева О.А., ¹Дальнова О.А., ²Житенко Л.П.,
³Алексеева Т.Ю., ⁴Фадеева И.К., ⁵Волкова Е.А.

¹ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия

²ГОХРАН России, Москва, Россия

³ООО «Аналитический, сертификационный и эколого-аналитический центр
«АНСЕРТЭКО», Москва, Россия

⁴ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск, Россия

⁵Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия
karpov@giredmet.ru



Платиновые металлы представляют собой особую группу материалов, сочетающих высокую стоимость, химическую инертность, уникальные свойства, высокую востребованность в различных отраслях промышленности, художественную и потребительскую ценность. Аналитическая химия платиновых металлов достаточно сложна и требует применения различных методов. В 2003 году была опубликована монография, в которой отражено все многообразие методов и задач, существовавших к началу нового века. За прошедшее время ситуация с аналитическим контролем платиновых металлов кардинально не изменилась, но появились новые задачи, требования и нерешенные вопросы. Характеристике этих проблем посвящена настоящая работа.

Производство платиновых металлов охватывает широкий круг технологических процессов - добычу минерального сырья, его обогащение, получение шламов и концентратов; сбор и переработку вторичного сырья; получение чистых платиновых металлов (аффинаж); получение сплавов, химических соединений; разработку и выпуск изделий, содержащих платиновые металлы (катализаторов, термопар, лабораторной посуды, электродов, ювелирных изделий, компонентов электронной техники). Каждый из материалов этой цепочки нуждается в создании специальных методов аналитического контроля. В этой связи в данной работе отражены следующие вопросы: новые методы неорганического анализа и их возможности; современные методы пробоотбора и пробоподготовки; стандартизация и метрологическое обеспечение аналитических методов.*

Сформулированы предложения по опережающему развитию фундаментальных и прикладных основ аналитической химии платиновых металлов с целью создания предпосылок для разработки и внедрения новых материалов с уникальными свойствами для науки и техники.

*Исследования выполняются при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-4119.2010.3 и молодых ученых-кандидатов наук МК-3021.2009.3

АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Колпакова Н.А.

*Томский политехнический университет, Томск, Россия
nak@tpu.ru*



В работе представлен анализ состояния лабораторно-аналитической базы России по определению содержания металлов платиновой группы (МПГ) в минеральном сырье. Состояние аналитической химии благородных металлов отражено в ряде обзоров и оригинальных статей, в которых отмечается, что одной из проблем аналитической химии в настоящее время является анализ руд и пород с низким содержанием благородных металлов в нетрадиционных золото - редкометалльных, золото – платиноидных – месторождениях. Показано, что выбор рациональной методики для такого типа сырья направлен на обеспечение высокой чувствительности, воспроизводимости определения содержания платиновых металлов и золота и способов устранения помех.

В современной практике лабораторно-аналитических работ по определению МПГ используются различные современные инструментальные методы анализа: атомно-эмиссионная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, инструментальный нейтронно-активационный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной и непламенной (электротермической) атомизацией, рентгено-флуоресцентная спектрометрия, кинетический и электрохимические методы и др.

В работе представлен анализ сложности определений металлов платиновой группы этими методами, варианты сопоставительных анализов, сравнение производительности и стоимости определений. Отмечено, что в большинстве отечественных лабораторий из металлов платиновой группы определяют только платину, палладий и родий. Методик по определению металлов-спутников платины очень мало.

Отмечается, что для определения всего комплекса элементов платиновой группы в золоторудном сырье можно использовать электрохимические методы анализа. Благодаря дешевому оборудованию, позволяющему проводить определение МПГ в широком интервале определяемых содержаний, инверсионная вольтамперометрия используется в настоящее время не только в аналитических лабораториях при Вузах (ТПУ), но и в базовых научно-исследовательских лабораториях (ФГУП ЦНИИгеолнеруд, г. Казань; АмурКНИИ АНЦ ДВО РАН, г. Благовещенск).

В работе обсуждаются приборная база и сложность методик определения МПГ в минеральном сырье электрохимическими методами: вольтамперометрия, инверсионная вольтамперометрия, инверсионная кулонометрия, хронопотенциометрия и др.

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Коренев С.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
korenev@niic.nsc.ru*



Получение дополнительных знаний об известных классах соединений (таких как двойные комплексные соли (ДКС)) кажется, на первый взгляд, задачей не очень актуальной и даже скучной. Однако при ближайшем рассмотрении выясняется, что новая информация о строении, химическом поведении и возможности использования известных соединений в качестве предшественников для получения практически важных веществ и материалов формирует перспективные направления исследований.

Создание наноструктурированных полиметаллических систем на основе твердых растворов и интерметаллидов является необходимой компонентой в развитии современного приборостроения и микроэлектроники, химической промышленности и катализа. Разработка этого направления позволяет создавать материалы с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Синтез соединений, содержащих в своем составе несколько различных металлов, давно привлекает исследователей, как способ приготовления новых стартовых объектов для получения современных функциональных материалов. Двойные комплексные соли, содержащие в качестве основных составляющих заряженные координационные частицы, чрезвычайно удобны для создания таких предшественников. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке ДКС позволяет получать при их превращениях (восстановление, термолиз) металлические и металлсодержащие системы, которые недоступны при использовании традиционных методов.

В докладе рассмотрены основные особенности синтеза ДКС, содержащих различные металлы, обсуждаются строение и свойства этих соединений, а также дана краткая историческая справка о развитии химии этого класса координационных соединений. Представлены различные способы получения полиметаллических материалов (порошки, нанесенные катализаторы и т.д.) с использованием ДКС, включая подробные схемы приготовления соединений-предшественников позволяющих плавно варьировать соотношение компонентов. Приведены наиболее интересные примеры полученных металлических и металлсодержащих материалов, обладающих различными функциональными свойствами. Кроме того обсуждаются возможности расширения круга используемых металлов, используя приготовления твердых растворов изоструктурных комплексов.

ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД ОЦМ – НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ

Махмутов Ф.Г., Богданов В.И.

*Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов (ОАО «ЕЗОЦМ»),
В. Пышма, Россия,
ocm@mail.ur.ru*



Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов начал свою деятельность в 1916 году, как завод по производству аффинированных металлов из уральской шлиховой платины. К середине 40-х годов прошлого века завод постепенно осваивает выпуск технических изделий из благородных металлов и становится еще и металлообрабатывающим предприятием.



В 2008 г. завод переехал на новую промплощадку в г. Вехняя Пышма и в настоящее время выпускает драгметаллы в виде слитков, порошков и гранул, а также производит порядка 250 сплавов на основе благородных металлов, более 170 видов и 10000 типоразмеров изделий для промышленного применения, в том числе: проволоку, прокат, фольгу, трубы, электрические контакты, аноды, мишени. Изготавливаются также более сложные изделия, используемые в различных отраслях промышленности: каталитические системы для окисления аммиака, стеклоплавильные аппараты и питатели для получения стеклянного и базальтового волокна, котлы и тигли для варки стекла и выращивания оксидных монокристаллов, платинородиевые термодпары и термопреобразователи для измерения температур до 1800 градусов, лабораторная посуда для различных методов анализа. Выпускаются химические соединения на основе платины, палладия, родия, иридия для нефтехимии и автомобильной промышленности.

В технологии используются различные процессы: электрорафинирование в водных растворах и расплавах солей, вакуумная дистилляция расплавов, вакуумный индукционный переплав, электроннолучевая зонная плавка, сварка взрывом, аргонодуговая сварка, изготовление сетки на компьютеризированных ткацких и вязальных машинах, плазменное нанесение защитных керамических покрытий и т.д.

Центральная аналитическая лаборатория оснащена самым современным оборудованием и аккредитована на техническую компетентность и независимость в Федеральном Агентстве по техническому регулированию и метрологии.

Выпускаемые заводом мерные и банковские слитки соответствуют ГОСТам РФ и требованиям международного рынка благородных металлов в слитках. Качество банковских слитков удостоено статуса «Good Delivery».

За период своей деятельности совместно с предприятиями отрасли создано свыше 80 государственных и отраслевых стандартов, охватывающих всю сферу деятельности производства и обращения благородных металлов, сплавов и изделий из них.

Система менеджмента качества продукции завода сертифицирована немецкой фирмой «TUV CERT» на соответствие требованиям международного стандарта ISO 9001:2008.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИНХ СО РАН (ОБЗОР)

Сапрыкин А.И., Корда Т.М., Торгов В.Г.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
saprykin@niic.nsc.ru*



Одним из основных направлений деятельности ИНХ СО РАН с момента его основания академиком А.В. Николаевым в 1957 г. является изучение химии благородных металлов (БМ), включая синтез соединений платиновых металлов, разработку новых технологий извлечения и методов глубокой очистки золота и серебра. В 1964 в ИНХ СО РАН профессором И.Г. Юделевичем была организована аналитическая лаборатория, основной задачей которой являлось разработка многоэлементных методов количественного химического анализа получаемых в Институте высокочистых веществ и их соединений.

С первых лет существования лаборатории для анализа БМ использовался весь арсенал современных инструментальных методов, включая атомно-эмиссионный метод с дуговым возбуждением спектров (АЭС-ДПТ), атомно-абсорбционный с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА), искровая и лазерная масс-спектрометрия (МС). Для определения низких концентраций БМ в рудах и технологических продуктах были разработаны экстракционно-атомно-абсорбционные методы с использованием β, β' – дихлордиэтилового эфира, органических сульфидов и других органических соединений, которые нашли широкое применение в аналитической практике.

В настоящее время лаборатория располагает комплексом атомно-абсорбционных и атомно-эмиссионных методов с разными источниками возбуждения излучения, совместное использование которых позволяет получать наиболее полную информацию о химическом составе веществ. Наиболее низкие пределы обнаружения и возможность одновременное определения всех БМ обеспечивают методы с индуктивно связанной плазмой: ИСП-МС (до $n \cdot 10^{-9}$ % мас.) и ИСП-АЭС (до $n \cdot 10^{-7}$ % мас.). Сочетание этих методов с химической подготовкой, включающей стадии коллективного извлечения и концентрирования примесей БМ смесью *n*-алкиланилина и сульфидов нефти в *o*-ксилоле из растворов автоклавного разложения проб или реэкстракте, представляется сегодня наиболее перспективным для одновременного определения БМ в диапазоне концентраций $n \cdot 10^{-9}$ - $n \cdot 10^{-4}$ % мас. при анализе бедных пород, отвальных руд и технологических продуктов медно-никелевого производства.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕАЛИЗАЦИИ В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ РЕГИОНЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Сергиенко В.И., Юдаков А.А., Медков М.А.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
yudakov@ich.dvo.ru*



Освоение техногенных месторождений, образовавшихся из отходов и недоработок горного производства (хвосты обогащения, илоотстойники, частично породы вскрыши, горнотехнические сооружения, барьерные и заградительные целики и др.) является актуальной и сложной задачей. Достаточно большая часть тонкого и супертонкого золота (размеры частиц менее десятков микрон и порядка микрона соответственно) находится в илах прудов-отстойников. Общее количество такого тонкого золота в илах прудов-отстойников оценивается в десятки и сотни тонн. Техногенные месторождения золота в отвалах, шламохранилищах и другого рода накопителях возникли как продукт деятельности человека в условиях, когда значительная часть мелкого и тонкого золота в результате переработки золотосодержащих горных пород при соответствующем уровне техники и технологии не была извлечена и ушла в потери. Определенную роль в формировании техногенных золотосодержащих россыпей играли размеры, форма золотинок и наличие в первичной россыпи породных компонентов (минералы тяжелых металлов, глины, льдистость, сростки золотинок с другими породными компонентами), осложняющих процессы извлечения золота в конечный продукт.

Применение гравитационных методов для извлечения такого золота, а также применение известных методов выщелачивания золота затруднено из-за связи тонкого золота с глинистыми минералами и особенностями реологических свойств такой системы. Это минеральное сырье представляет собой угрозу для природной среды, поэтому его переработка экологически приемлемыми методами решает не только экономические, но также экологические и социальные проблемы регионов, где расположены техногенные месторождения. Обсуждаемая проблема - создание экономически и экологически оправданных способов вовлечения в промышленный оборот техногенных образований Дальнего Востока для их комплексного освоения, в первую очередь, извлечения благородных металлов (БМ), а также обобщение сведений о научных, технических и экономических аспектах проблемы в целом и целесообразности применения разработанных технологических приемов в широких масштабах.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Фатеев В.Н.

РНЦ Курчатовский институт, Москва, Россия

fateev@rrcki.ru



Одним из факторов, сдерживающих развитие водородной энергетики является широкое применение металлов платиновой группы и, в первую очередь самой платины, в наиболее эффективных технологиях и установках. Здесь в первую очередь следует выделить низкотемпературные топливные элементы, включая портативные топливные элементы с прямым окислением реагентов; твердополимерные (ТПЭ) электролизеры; мембранно-каталитические системы, включая палладиевые мембраны для получения высокочистого водорода; каталитические дожигатели (рекомбинаторы) водорода и т.д. При этом платиновые металлы входят не только в состав катализаторов, но и, как например в ТПЭ электролизерах, в состав защитных покрытий. Следует отметить, что создание не содержащих платиновые металлы катализаторов, мембран и защитных покрытий или относится к весьма отдаленной перспективе, или, в ряде случаев, вообще практически не реально.

Оценки показывают, что только при переводе автомобильного парка на твердополимерные топливные элементы при существующих технологиях, мировые запасы платины должны практически целиком быть использованы для этой цели. При этом появление нового рынка платиновых металлов будет сопровождаться ростом цен на них и сделает и так дорогие установки совершенно недоступными для широкого применения.

В связи с этим крайне актуальной задачей является создание катализаторов с уменьшенным содержанием платины и разработка технологий, позволяющих снизить расход металлов платиновой группы.

На примере исследований в области топливных элементов и электролизеров было показано, что применение наноматериалов и нанотехнологий позволяет совершить качественный прорыв в этой области.

Так применение наноструктурных катализаторов (2-15 нм) на основе платины и ее сплавов с Ni и Pd на наноструктурном углеродном носителе (включая нанотрубки (НТ) и нановолокна (НВ)) позволило существенно снизить расход металлов платиновой группы. При этом НТ и НВ увеличивают удельную активность каталитических частиц (до 15%) за счет интенсивного взаимодействия их поверхности с частицами катализатора.

Разработанные технологии с использованием углеродных наноматериалов для анодных катализаторов электролизеров с ТПЭ на основе смешанных оксидов (Ir, Ru, Sn, Ta) позволили обеспечить получение высокоразвитой внутренней структуры агломератов каталитических частиц и увеличение их удельной поверхности. Было показано, что расход платиновых металлов уменьшается в 2 раза, а срок службы возрастает на 50%.

Применение плазменных технологий для обработки катализаторов, нанесения каталитических структур на мембраны так же позволяет повысить эффективность катализаторов. Применение этих технологий для защитных наноструктурных покрытий дает заметное снижение стоимости.

Все это позволяет полагать, что коммерциализация технологий технологии водородной энергетики станет реальной к 2015-2020 гг.

**ГК «ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ УРАЛА»
И ЗАО «УРАЛЬСКИЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»**

Никифоров С.В., Терентьев Е. В., Ермаков А.В.
ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия



Группа Компаний «Драгоценные Металлы Урала» (ГК «ДМУ») является профессиональным, стремительно развивающимся коллективом уральских компаний. На сегодняшний день компания представляет широкий ассортимент



услуг и большой ряд продукции из драгоценных металлов, используемый для различных отраслей промышленности: автомобильной, стекольной, электротехнической, нефтехимической, азотной, ювелирной, медицинской и пр., где применяются металлы платиновой группы, золото и серебро.

Производственная база Группы Компаний «Драгоценные Металлы Урала» - Закрытое акционерное общество «Уральские Инновационные Технологии» г. Екатеринбург.

На площадке ЗАО «УРАЛИНТЕХ» располагаются участки плавки, металлообработки, гидрометаллургических процессов, плазموкерамики, аналитическая и испытательная лаборатории.

Ключевые слова: иридиевые изделия, платинохлористоводородная кислота, плазмокерамика, стоматологические сплавы, хлорид палладия, ювелирное производство.

На сегодняшний день ГК «ДМУ» предлагает услуги и продукцию по шести направлениям деятельности:

- **Добыча драгоценных металлов**
- **Реализация драгоценных металлов и технической продукции**
- **Переработка катализаторов и вторичных драгоценных металлов**
- **Производство и реализация стоматологических материалов**
- **Оптовая и розничная торговля ювелирными украшениями**
- **Графический дизайн и веб разработки**

Группа Компаний «Драгоценные Металлы Урала» вышла на зарубежные рынки Европы, Азии, США и активно сотрудничает с иностранными заводами, осваивая новые технологии. Это позволяет увеличить ассортимент экспортируемой/импортируемой продукции и расширять географию продаж.

В рамках ГК «ДМУ» осуществляется деятельность по переработке, покупке ломов и отходов, содержащих драгоценные металлы. Кроме того, освоен новый сегмент рынка: покупка, переработка отработанных и поставка новых катализаторов для предприятий нефтепереработки и нефтехимии.

Эффективный и прибыльный бизнес в соответствии с международными стандартами - то, что выделяет **«Уральскую Горную Компанию»** (ООО «УГК») среди участников добычи драгоценных металлов.

В настоящее время ООО «УГК» объединяет два уникальных золотодобывающих предприятия: ПАС «Южно Заозерский прииск» (ПАС «ЮЗП»), ЗАО «Вторичные Драгоценные Металлы» (ЗАО «ВДМ»). Оба предприятия по совокупному объему добычи занимают третье место в Свердловской области, добывая драгоценные металлы на россыпных месторождениях Уральского региона. Сегодня ПАС «ЮЗП» и ЗАО «ВДМ» выполняют полный комплекс горно-подготовительных и эксплуатационных работ по добыче драгоценных металлов на территории Свердловской области, в т.ч. извлечение драгоценных металлов тонкой и мелкой фракции («минус» 0,15 мм.) из отвалов собственных производств и отходов путем обогащения через внедрение новой технологической линии.

В стратегические планы ООО «УГК» входит создание собственной ресурсной базы золота, платины и серебра, сокращение затрат, улучшение существующих производственных показателей, внедрение прогрессивных технологий и получение лицензии на разработку месторождений коренного золота. В то же время, Компания стремится развивать международные и внутренние экономические отношения, создает возможности для привлечения инвестиций в геологоразведочную и горнодобывающую отрасли.

ЗАО «Уральские Инновационные Технологии» («УРАЛИНТЕХ») - производственная база ГК «ДМУ» создано 08.08.07 в г. Екатеринбурге.

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» оснащено современным технологическим оборудованием для производства сплавов драгоценных металлов, в том числе тугоплавких, с последующей обработкой и получением проката.

Аналитическая лаборатория ЗАО «УРАЛИНТЕХ» имеет право самостоятельной разработки и метрологической экспертизы методик анализа. В настоящее время в лаборатории действует 18 аттестованных методик анализа, позволяющих с высокой степенью точности анализировать драгоценные металлы и сплавы на их основе на соответствие техническим условиям. Лаборатория подготовлена к аккредитации в качестве испытательной и аккредитуется в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии.

Испытательная лаборатория включает в себя участок аттестации термоэлектродных материалов (термопар Pt/Pt Rh10, Pt/PtRh13, PtRh6/PtRh30 и термометров сопротивления)

и имеет оборудование для исследований физико-механических свойств и структуры металлов (оптический микроскоп с системой цифрового анализа изображений, разрывную машину фирмы ZWICK для определения упругих модулей, пределов текучести, прочности, относительного удлинения).

Гидрометаллургическое производство изготавливает и поставляет на российский и европейский рынки различные химические соединения драгоценных металлов. Сюда входят платинохлористоводородная кислота в виде раствора и кристаллов, хлорид палладия (II) в виде раствора и кристаллов и другие химические соединения по заявке заказчиков. Участок гидрометаллургических процессов имеет современное оборудование: циркуляционную выпарную установку, реакторы производства Чехии, ротационные испарители производства Швейцарии.

17 октября 2009 г. принято постановление Правительства Российской Федерации о включении ЗАО «УРАЛИНТЕХ» в перечень организаций, имеющих право осуществлять аффинаж драгоценных металлов.

Производство иридиевых изделий – одно из основных направлений ЗАО «У».

С помощью пластической деформации и последующей электродуговой сварки удастся получать широкую номенклатуру изделий из иридия: слитки, пластины, фольгу, прутки, проволоку, цилиндры, диски, тепловые экраны, затравкодержатели, тигли.

Одно из основных применений иридия – использование его в качестве контейнерного материала в производстве оксидных монокристаллов – галийгадолиниевых и алюмоиттриевых гранатов, сапфиров, лангаситов, лангоситов, температура выращивания которых колеблется от 1500°C до 2100°C. Процесс протекает в нейтральной или слабоокислительной атмосфере в течение нескольких суток, а при кристаллизации оксидного расплава тигель испытывает значительные механические нагрузки. Для этих целей компания производит сварные иридиевые цилиндрические и конические тигли диаметром от 40 мм до 240 мм и высотой от 20 мм до 240 мм.

Для выращивания оксидных кристаллов методами Чохральского, Бриджмана, Степанова требуется разнообразнейшая по геометрии оснастка из иридия – тепловые экраны различной конфигурации, затравкодержатели, фильтры и другие изделия, выпуск которых также налажен на нашем предприятии.

Изотоп Ir192 с периодом полураспада в течение 74 суток выпускается в виде дисков диаметром от 0,5 до 4,0 мм и толщиной от 0,12 до 1,0 мм и используется в дефектоскопии и медицине (облучение дисков производится на предприятиях Росатома).

К иридиевым дискам, поступающим в реактор на облучение, предъявляются достаточно жесткие требования для избежания радиационного загрязнения окружающей среды.

Разработана уникальная технология изготовления иридиевых дисков в алюминиевой обечайке. У этих изделий отсутствует зеренное выкрашивание кромок дисков при облучении и эксплуатации, так как их торец полностью закрыт алюминиевым кольцом. Размеры дисков иридий + алюминий находятся в пределах от 2 мм до 6 мм по диаметру и от 0,125 мм до 0,5 мм по толщине. В марте 2010 года получен патент на иридиевые диски в алюминиевой обечайке.

Освоено производство иридиевой проволоки методом горячего волочения с высокими требованиями к поверхности, используемой в электротехнике. Также компания предлагает полосы из иридия толщиной от 0,1 до 3,0 мм в мягком (отожженном) и твердом (неотожженном) состояниях, фольгу листовую из иридия толщиной от 0,01 до 0,09 мм, цилиндры из иридия диаметром от 0,8 до 1,2 мм и длиной от 1,0 до 5,0 мм, которые в качестве электродов свечей искрового зажигания, проволоку и полосу из сплавов на основе систем иридий-родий, иридий-рений-рутений и иридий-рутений-родий, используемую в термометрии.

Эталонные и рабочие термодпары и термопреобразователи сопротивления из платины и ее сплавов с родием применяют во всех отраслях промышленности, где необходимо измерение высоких температур от 600°С до 1800°С.

Требования изготовителей средств измерения (СИ) к свойствам термоэлектродной проволоки постоянно растут, в части повышения ее прочностных характеристик, однородности электрических свойств, увеличения ресурса стабильности свойств при эксплуатации СИ. Все чаще требуются термоэлектроды, комплектные по 1 классу допуска и платина марки Пл0 для изготовления эталонных и рабочих СИ. Однако в настоящее время почти ни одно предприятие в России не производит электроды и платину марки Пл0 для изготовления эталонных термодпар и термопреобразователей сопротивления. Предприятия-изготовители СИ вынуждены покупать проволоку за рубежом.

На ЗАО «УРАЛИНТЕХ» на основании изучения влияния примесей на электрические свойства термоэлектродных материалов организован полный замкнутый цикл их производства материалов, который находится в управляемых условиях и не зависит от качества поставляемого сырья; аттестация проволок проводится в аккредитованной испытательной лаборатории предприятия. Получена лицензия на производство СИ – бескорпусных термопреобразователей типа ТПП 10-У, ТПП 13-У, ТПР-У. При производстве термоэлектродных проволок обеспечивается высокий уровень производственной гигиены, что позволяет сохранить исходные термоэлектрические свойства платины даже при волочении до тонких размеров проволоки, менее 0,1 мм.

Разработана и внедрена технология рафинирования платины методами пирометаллургии, обеспечивающая необходимый микро примесный состав металла, пригодного в качестве материала для термометрии.

Высокое качество производимой на ЗАО «УРАЛИНТЕХ» проволоки ставит ее в разряд импортозамещающей продукции за счет внедрения оригинального способа упрочнения платины. Данный способ обеспечивает выполнение основных требований, предъявляемых к термоэлектродным материалам по однородности электрических свойств проволоки и повышенному уровню механических характеристик. Последнее достигается за счет дисперсного упрочнения проволоки оксидными наночастицами и создания в ней волокнистой структуры.

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» выпускает сплавы для ортопедической стоматологии.

Это два сплава на основе золота («ВитИрий» и «ВитИрий плюс»), один - на основе палладия («ВитИрий-П») и два на неблагородной основе: кобальт-хромовый и никель-хромовый («ВитИрий-С» и «ВитИрий-Н») сплавы. Благородные стоматологические сплавы производятся в виде полос (2×10×10 мм), кобальтовый и никелевый в виде литых прутковых заготовок (Ø12 мм) и гранул (Ø 2,5-3,5 мм).

Высокое качество зуботехнических материалов, а именно точный химический состав, безвредность, максимальная очистка от вредных примесей гарантируется

- использованием высококачественных компонентов;
- применением современных технических методов плавки, термомеханической обработки;

- контролем химического состава в аккредитованной аналитической лаборатории

Требования, предъявляемые к сплавам для металлокерамического протезирования:

1. Отсутствие фазовых превращений.
2. Высокие литейные свойства (хорошая жидкотекучесть, минимальная усадка).
3. КТР, близкий к КТР керамической массы.
4. Наличие в составе сплавов оксидообразующих элементов.
5. Оптимальный комплекс механических характеристик.
6. Высокие антикоррозионные свойства

Все сплавы сертифицированы в Министерстве здравоохранения Российской Федерации.

Плазменная технология – один из способов изготовления керамических изделий и изделий из композитных материалов.

С помощью технологии плазменного напыления возможно, кроме наружных покрытий на изделия любой формы, выполнять изделия в виде тел вращения типа труб, конусов, воронок, контейнерных изделий преимущественно

но круглого сечения с плоским, сферическим, коническим дном, с патрубком на дне для слива расплава, крышек различной формы и т.д.

Применение метода плазменного напыления позволяет производить не только изделия из мономатериалов, но и из композитов, в частности типа Me-Al₂O₃. Методом плазменного напыления можно получать слои из любых материалов, не диссацирующих при нагреве, с толщиной от десятков микрон до десятков миллиметров, в различных послойных или композиционных сочетаниях. В результате открываются широчайшие возможности в получении изделий с гаммой уникальных эксплуатационных свойств, которые невозможно получить традиционными методами.

Прорывом в поиске путей снижения стоимости и повышения эксплуатационного ресурса высокотемпературных контейнерных изделий из платины и её сплавов для стекловарения, выращивания монокристаллов и проведения других процессов с агрессивными средами является разработка нашими специалистами технологии изготовления принципиально нового класса композитных изделий платина + керамика.

Платина – керамические изделия, успешно применяются для твердофазного синтеза лангаситов, лангатов и т.д., выращивания монокристаллов вольфрамата свинца, варки и выработки стекла [1, 2]. Во всех изделиях композит Pt- Al₂O₃, показывает успешную работу столь отличных друг от друга материалов: платина выполняет функции нагревателя и химической защиты от агрессивных рабочих сред, керамика - силового каркаса, несущего все термомеханические нагрузки. Высокая прочность соединения металла и керамики обеспечивается за счет формирования на поверхности платины переходного слоя, морфология и свойства которого близки к морфологии и свойствам дисперсно-упрочненной платины.

В итоге металлоемкость (по платине) снижается в 3-5 раз [4], а изделие приобретает недостижимую для монометаллических жесткость геометрических размеров на весь срок эксплуатации и ресурс композиционных изделий оказывается выше, чем у цельнометаллических.

Техническая база предприятия позволяет изготавливать композитные изделия платина + керамика различных форм и размеров – тигли, котлы, чашки, трубы и т.д., диаметром 50 – 350 мм и длиной 60 – 1200 мм. Все изделия изготавливаются в соответствии с нормативной документацией.

Следует отметить широкий ассортимент изделий из плазموкерамики на основе химически чистого корунда. Габаритные размеры изделия ограничены только геометрией камер для напыления. Точность выполнения геометрических размеров превосходит полу-

чаемую при традиционных способах изготовления керамики. Толщина стенок варьируется в самых широких пределах (от 0,5 до 30 мм и более).

На изделия металл + плазмокерамика получено три патента РФ.

Кроме выпуска продукции, завод осуществляет разработку инновационных изделий и технологических процессов.

В настоящее время ведутся работы по получению диоксида циркония. Диоксид циркония представляет собой твердый и прочный керамический материал. Ортопедические конструкции из диоксида циркония обладают эстетичными свойствами, стопроцентной биосовместимостью. По прочности конструкции из диоксида циркония не уступают, а по некоторым параметрам и превосходят аналогичные каркасы из металла и способны выдерживать значительно большие нагрузки.

В последнее время большой интерес исследователей вызывает низкотемпературные припои на основе золота в связи с развивающейся отраслью производства термоэлектрических модулей. ЗАО «УРАЛИНТЕХ» освоило производство тонкой ленты из сплава AuSn – 78,5 % (20-70 мкм) методом сверхбыстрой закалки. Согласно диаграмме состояния данный сплав в равновесных условиях представляет собой эвтектику, имеющей температуру плавления $T_{пл}=294^{\circ}\text{C}$ и кристаллы избыточной фазы AuSn₅. Сплав AuSn 78,5 ввиду присущей ему хрупкости не поддается механической обработке.

Путем подбора параметров последующей термомеханической обработки и на основании анализа механических свойств литой ленты, отожженной в интервале температур 20-280°C, были установлены режимы проката и изготовлены фольги различных толщин (20-70 мкм).

ЗАО «УРАЛИНТЕХ» в конце 2009 года успешно прошел сертификационный аудит на систему менеджмента качества ИСО 9001-2008 на производство изделий технического и медицинского назначения, цветных металлов и керамики.

Секция 1

Химия соединений платиновых металлов и золота

Устные доклады

СЕЛЕНИДНЫЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ РОДИЯ И ИРИДИЯ

Абрамов П.А., Соколов М.Н.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
abramov@niic.nsc.ru*

В 1998 году было обнаружено, что электролиз $[\text{Cp}^*\text{Ir}_3(\mu_3\text{-S})_2](\text{BPh}_4)_2$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) в ацетонитриле при контролируемом потенциале приводит к $[\text{Cp}^*\text{Ir}_3(\mu_3\text{-S})_2]$, который восстанавливает CO_2 с образованием оксалата! [1] Это означает, что кластерные комплексы $\{\text{M}_3\text{Q}_2\}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) можно использовать для электрокаталитического восстановления CO_2 и органических субстратов.

Нами разработан метод получения селенидных кластерных комплексов родия и иридия $[\text{Cp}^*\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$, основанный на взаимодействии биядерных комплексов $[\text{Cp}^*\text{M}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ и генерируемого *in situ* селеноводорода (из ZnSe и HCl). Синтез проводится в вакуумированных стеклянных ампулах при 140°C . Комплексы $[\text{Cp}_3\text{Rh}_3\text{Se}_2]^{2+}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5, 1,3\text{-Bu}^t_2\text{C}_5\text{H}_3$) получены в этой реакции с высоким выходом. При взаимодействии сэндвичевого комплекса родия $[\text{Cp}'\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_6)](\text{PF}_6)_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$), содержащего лабильную молекулу бензола, с H_2Se *in situ* был выделен и охарактеризован структурно треугольный кластерный комплекс $[\text{Cp}'_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-Se})_2](\text{PF}_6)_2$ с выходом 80%. В аналогичной реакции с $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ помимо $[\text{Cp}^*\text{Ir}_3(\mu_3\text{-Se})_2]^{2+}$ образуются кубановый кластер $[\text{Cp}^*\text{IrSe}]_4^{2+}$, а также комплекс с полиселенидным лигандом $[\text{Cp}^*\text{Ir}_4\text{Se}_7]^{2+}$.

Были изучены электрохимические свойства $[\text{Cp}^*\text{M}_3(\mu_3\text{-Se})_2](\text{PF}_6)_2$ в CH_3CN . Показано, что комплекс родия претерпевает обратимое двухэлектронное восстановление ($E_{1/2} = -0,285\text{В}$ относительно стандартного водородного электрода). $[\text{Cp}^*\text{Ir}_3(\mu_3\text{-Se})_2](\text{PF}_6)_2$ восстанавливается и окисляется необратимо.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628.

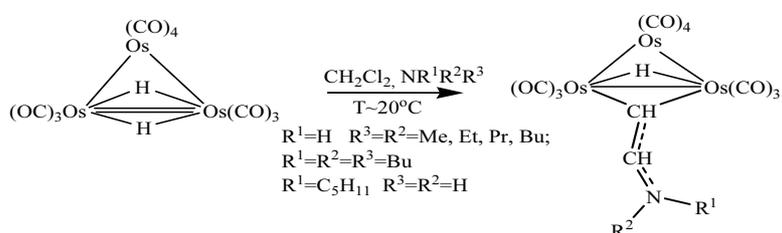
[1] Tanaka K., Tsuge K., Isobe K. // *Inogr. Chem.* – 1998. – V. 37. – P. 120-126.

**АКТИВАЦИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ
ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНЫМ КЛАСТЕРОМ ОСМИЯ $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$**

Афонин М.Ю., Максаков В.А., Пересыпкина Е.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
amish@ngs.ru*

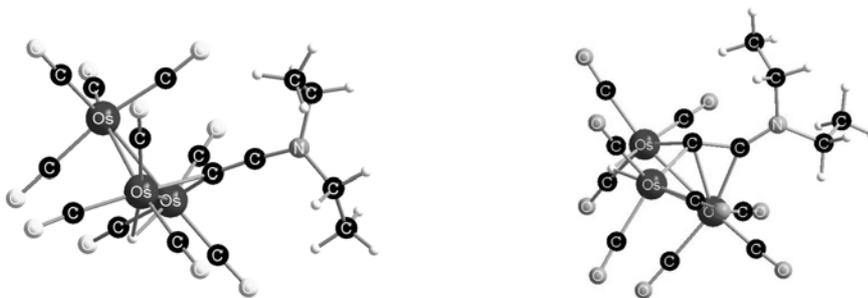
Обнаружено, что в реакции гидридокарбонильного комплекса осмия $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ с аминами в хлористом метиле, последний является не только растворителем но и реагентом, активно ($\sim 20^\circ\text{C}$) взаимодействуя с аминами. Реакция протекает через образование металл-аниона, который взаимодействует с хлористым метиленом как с электрофилом. При этом из двух молекул CH_2Cl_2 (подтверждено реакцией с CD_2Cl_2) образуется этиленовый фрагмент с присоединенным к нему амином. Образующаяся частица координирована на двух атомах осмия.



В данную реакцию вступают первичные, вторичные и третичные амины. В случае третичных аминов, при комнатной температуре происходит разрыв C-N связи с элиминированием одного алкильного радикала.

Замена ациклических аминов на гетероциклические приводит к новым продуктам реакции. Уротропин в реакции с $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ в хлористом метиле претерпевает необычные превращения – происходит элиминирование NCH_2 группы и внедрение атома кислорода в гетероцикл. Вновь образующийся гетероцикл соединен через атом азота с этиленовым фрагментом.

В исследуемых реакциях кроме CH_2Cl_2 использовались различные хлоруглеводороды, в том числе содержащие готовый этиленовый фрагмент, такие как винилиденхлорид и трихлорэтилен. В результате этих реакций были выделены как уже известные, так и ряд новых кластерных комплексов, например:



Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПЛАТИНЫ С ХЛОРОКОМПЛЕКСАМИ ЗОЛОТА (III) В СВЧ-ПОЛЕ

¹Белоусова Н.В., ¹Сиротина А.В., ^{1,2}Белоусов О.В.

¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

²Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
ov_bel@icct.ru, nasbur@mail.ru

В последние годы в различных областях науки и техники, таких как гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, медицина и многих других, широко применяются биметаллические порошки благородных металлов наряду с монометаллическими аналогами, а в ряде случаев даже превосходят их.

Одним из способов получения биметаллических нанопорошков благородных металлов является метод контактного восстановления из растворов – цементация. В качестве высокоэффективного способа интенсификации данных процессов целесообразно использовать автоклавные технологии, в особенности совместно с применением СВЧ–излучения, которое в последние годы все чаще используется в химическом синтезе, в частности, для восстановления металлов платиновой группы.

Эксперименты проводили в разработанных нами кварцевых автоклавах для работы как при обычном, так и микроволновом способах нагрева. Биметаллические частицы Au-Pt получали взаимодействием высокодисперсной платины с хлорокомплексами золота (III) в солянокислых растворах при температурах от 110 до 130°C.

По результатам рентгенофазового анализа, вне зависимости от способа нагрева полученные порошки представляли собой механическую смесь высокодисперсных частиц платины и золота. По данным атомно-абсорбционного анализа, золото количественно не восстанавливается из раствора даже спустя 4 часа, хотя какие-либо изменения в растворе перестают происходить уже через час после начала эксперимента. Это позволяет сделать вывод об изоляции частиц платины слоем золота.

Процесс взаимодействия Pt (0) с Au (III) протекает через стадию образования Pt(II), которое также восстанавливает золото (III) до металла. Причем, этот процесс протекает достаточно быстро, и Pt (II) в растворе не накапливается. Это приводит к тому, что золото осаждается не только на поверхности платины, но и в виде отдельных частиц, которые спустя час агрегируются в достаточно крупные образования.

Сравнение процессов цементации золота (III) платиной под действием СВЧ–излучения и обычного термического нагрева показало существенное увеличение скорости реакции в микроволновом поле.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Au-Pd

Белоусов О.В., Борисов Р.В.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
ov_bel@icct.ru

Металлические наночастицы благородных металлов и их сплавы обладают уникальными свойствами, например, золото-палладиевые биметаллические частицы проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с их монометаллическими аналогами. Каталитические свойства таких систем зависят от поверхностного (несколько атомных слоев) состава и дисперсности частиц, определение которых является непростой задачей. Исследование равновесных электрохимических потенциалов электродов первого рода является одним из наиболее удобных способов исследования металлических порошковых материалов. Ранее нами подробно изучено влияние дисперсности металлического палладия на окислительно-восстановительный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd}^0$. Целью настоящей работы являлось исследование влияния размера и состава биметаллических частиц золото-палладий на окислительно-восстановительный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-} / (\text{Pd}, \text{Au})$.

Эксперименты проводили в герметичной термостатируемой ячейке при температуре 60 °С с использованием золотых и платиновых токосъемных элементов, в которые помещали исследуемые порошковые материалы.

Установлено, что потенциал металлического золота в солянокислых растворах хлорида двухвалентного палладия неустойчив, и изменяется в широких пределах, что свидетельствует об отсутствии в системе потенциалопределяющей пары. При добавлении к золоту палладия (0), т.е. при наличии механической смеси золота (0) и палладия (0), потенциал устанавливается достаточно быстро и отвечает паре $\text{PdCl}_4^{2-} / \text{Pd}$, причем, в соответствии с его дисперсностью. Сдвиг потенциала как компактных, так и нанопорошков (Au, Pd) раствора замещения с разным содержанием палладия соответствует уравнению Нернста с учетом размеров частиц исследуемого твердого раствора. Регистрируемый потенциал биметаллических золото-палладиевых высокодисперсных порошков, покрытых тонким слоем золота, в которых палладий изолирован от раствора хлорида палладия (II), неустойчив.

Таким образом, исследуя равновесные потенциалы электродов первого рода с участием металлических порошков, в том числе высокодисперсных, можно проводить качественную оценку состава и размеров биметаллических Pd-Au частиц.

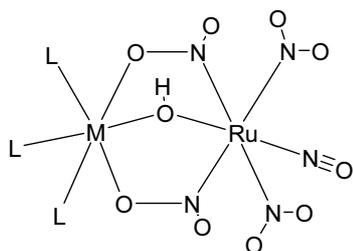
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С ЦВЕТНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

¹Бородин А.О., ¹Костин Г.А., ¹Куратьева Н.В., ¹Филатов Е.Ю.,
¹Плюснин П.Е., ¹Ткачев С.В., ²Богомяков А.С.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

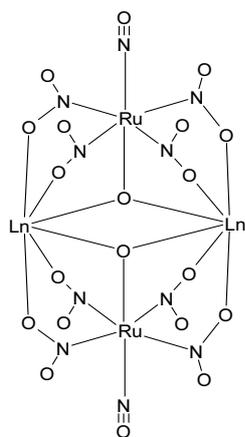
²Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия

Сопровождение рутения цветными металлами при экстракции нейтральными экстрагентами из азотнокислых растворов известно примерно с 80-ых гг. 20 в и обусловлено образованием гетерометаллических комплексов (ГМК) с анионом $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$, выступающим в роли лиганда. Подобные комплексы представляют в том числе интерес как потенциальные прекурсоры для получения функциональных материалов. Нами разработаны синтетические подходы к получению би- и тетраядерных ГМК с различными катионами (Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+}) и органическими лигандами (R_3PO , Py и др.). Большинство соединений выделено с количественными выходами и охарактеризовано физико-химическими методами, в том числе РСтА. В комплексах с катионами M^{2+} рутениевый анион выступает в качестве тридентатного лиганда, координируясь к металлу мостиковыми OH и NO_2 – группами. Термическое разложение данных комплексов приводит к образованию металлических порошков, причем в качестве конечных продуктов могут образовываться как гетерогенные смеси металлов ($\text{Cu}+\text{Ru}$), так и твердые растворы ($\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$, смесь твердых растворов Ni и Ru). Размеры кристаллитов получаемых фаз составляют около 40 \AA .



нами M^{2+} рутениевый анион выступает в качестве тридентатного лиганда, координируясь к металлу мостиковыми OH и NO_2 – группами. Термическое разложение данных комплексов приводит к образованию металлических порошков, причем в качестве конечных продуктов могут образовываться как гетерогенные смеси металлов ($\text{Cu}+\text{Ru}$), так и твердые растворы ($\text{Co}_{0.5}\text{Ru}_{0.5}$,

смесь твердых растворов Ni и Ru). Размеры кристаллитов получаемых фаз составляют около 40 \AA .



В комплексах с лантаноидами фрагмент $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}$ координирован пентадентатно с тридентатно-мостиковой координацией OH -группы к двум атомам лантаноида и атому рутения. Прокаливание комплексов в инертной атмосфере приводит к смесям металлического рутения с оксидами РЗЭ, по данным электронной микроскопии наряду с отдельными частицами Ru в основном образуются агрегаты из Ru на поверхности оксидов РЗЭ, что может представлять интерес последующего использования этих систем в качестве катализаторов.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Cu–Pd–Sn

¹Васекин В.В., ²Кузнецов В.Н., ²Кабанова Е.Г., ²Степанова М.А., ²Пташкина Е.А.

¹ОАО НПК «Суперметалл»

²Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Kabanova@general.chem.msu.ru

Взаимодействие палладия и меди с оловом характеризуется образованием большого количества интерметаллических соединений. Сведения о тройном взаимодействии этих металлов отсутствуют, за исключением данных по части разреза между соединениями Pd₃Sn–Cu₃Sn [1]. Поэтому в настоящей работе проведено исследование физико-химического взаимодействия палладия, меди и олова в области составов до 50 ат.% Sn.

Образцы для исследования готовили методом электродуговой плавки и отжигали для достижения равновесного состояния 700 ч при 800°C и/или 980 ч при 550°C с последующей закалкой в ледяную воду. Исследование сплавов проводили методами микроструктурного, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и дифференциально-термического анализов.

Введение меди приводит к уменьшению растворимости олова с 17 ат.% в чистом Pd до 2 ат. % Sn при 60 и более ат.% Cu. В палладиевом угле тройной системы установлено существование тройного соединения состава (Pd, Cu)₅Sn, находящегося в равновесии с ГЦК твердым раствором. Данная фаза имеет область гомогенности от ~5 до 30 ат.% меди по изоконцентрате олова 16 ат.%.

При 800°C растворимость меди в соединении Pd₃Sn со структурой Cu₃Au достигает 30 ат.%. Температура плавления этой фазы с увеличением содержания меди закономерно уменьшается. При низких температурах (150–200°C) она претерпевает твердофазные превращения, скорости которых очень велики, поэтому на рентгенограммах вместо отражений, соответствующих Pd₃Sn, наблюдались только линии фазы с орторомбической структурой, что согласуется с данными [1]. При содержании меди более 35 ат. % в равновесии с фазой Pd₃Sn находится фаза со структурой BiF₃, представляющая собой раствор палладия в высокотемпературной модификации фазы Cu₃Sn. Параметр кристаллической решетки этой фазы при возрастании содержания палладия увеличивается. При понижении температуры в тройную систему проникает также низкотемпературная фаза Cu₃Sn со структурой Cu₃Ti, растворимость Pd в которой при 500°C достигает 12 ат. %.

[1] Евстигнеева Т.Л., Некрасов И.Я. // Очерки физико-химической петрологии, 1980, 9, 20-35.

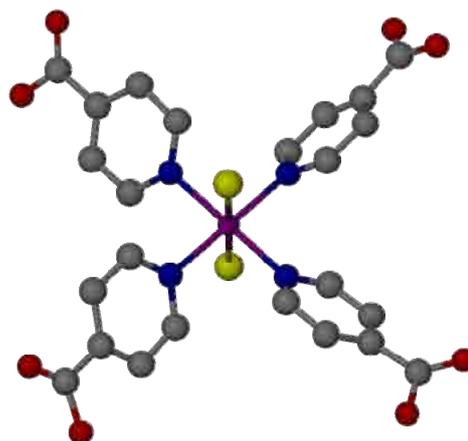
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА

¹Васильченко Д.Б., ^{1,2}Венедиктов А.Б., ^{1,2}Коренев С.В.,
¹Байдина И.А., ^{1,2}Плюснин П.Е., ^{1,2}Филатов Е.Ю.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
scrubber@mail.ru

Производные пиридина (L) с различными заместителями образуют с ионом Rh(III) комплексные частицы транс-[RhL₄X₂]⁺. Комплексы транс-[RhL₄X₂]⁺ широко изучаются и привлекают исследователей своей каталитической, противораковой, антибактериальной активностью, уникальными светочувствительными и другими свойствами. Кроме того, комплексные частицы транс-[RhL₄X₂]⁺ характеризуются высокой химической стабильностью даже в агрессивных средах, что значительно расширяет области их возможного применения.



В данной работе проведено исследование солей [RhL₄Cl₂]X с такими лигандами L, как пиридин, γ- и β-пиколин, 4-гидроксипиридин, изоникотиновая кислота (i-NicH) и широким варьированием противоиона X⁻ (Cl, SCN, ClO₄, ReO₄, MnO₄, AuCl₄, AuBr₄, BPh₄, BF₄). Разработаны и оптимизированы методики синтеза солей. Методом РСА изучено их кристаллическое строение и основные определяющие его факторы (в качестве примера на рисунке представлено строение катиона [Rh(i-NicH)₄Cl₂]⁺). Методами ДТА и ДСК исследованы термические свойства солей и их зависимость от природы лиганда L и противоиона X. Все полученные соли и продукты их превращений были охарактеризованы элементным анализом и широким кругом физических методов (РФА, РСА, ЭСП, ИК, EXAFS, ЯМР, ЭПР), что позволило однозначно установить их состав.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке Государственных контрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П960 от 20.08.09 выполняемых в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

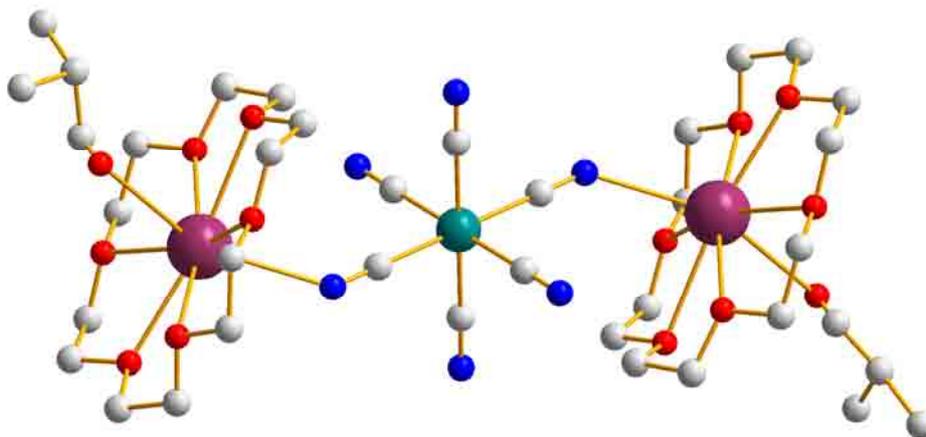
ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ ЦИАНОМЕТАЛЛАТОВ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

Вострикова К.Э.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
vosk@niic.nsc.ru

Цианометаллаты являются удобными элементами для конструирования как низко-размерных (дискретные молекулы и цепи), так и высокоразмерных (слои и каркасы) гетерополиядерных координационных соединений, обладающих свойствами молекул-магнитов или трехмерных магнетиков.¹ Особое место в ряду цианокомплексов занимают парамагнитные $[M(CN)_6]^{3-}$, $[Os(CN)_6]^{3-}$ и диамагнитные $[M(NO)(CN)_5]^{2-}$ ($M = Ru, Os$). Первые являются орбитально-вырожденными комплексными анионами и обладают значительной магнитной анизотропией², что делает их особенно перспективными в дизайне молекул-магнитов, вторые – привлекательны для получения фотомангнитных материалов.

С препаративной точки зрения получение парамагнитных цианидных комплексов рутения и осмия является нелегкой задачей. В литературе имеются данные по их синтезу и определению кристаллической структуры^{3,4}, но воспроизводимость опубликованных методик неудовлетворительная, а выходы конечных продуктов слишком низки из-за большого количества побочных продуктов гидролиза. Чтобы избежать от влияния гидролиза на выход и чистоту искомым соединений, мы предлагаем принципиально новые подходы к синтезу цианометаллатов Ru и Os: 1) обмен Cl^- в $[MCl_6]^{n-}$ или $[M(NO)Cl_5]^{2-}$ на CN^- в ДМФА, 2) окисление $K_4[M(CN)_6]$ в спиртах. В результате были получены и изучены неизвестные ранее комплексы: $[Os(CN)_6]^{2-}$, $[Os(CN)_7]^{3-}$ и $[K(18-crown-6)(i-PrOH)]_2\{M(CN)_6\}^-$.



Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-00459-а)

¹ Shatruck M., Avendano C., Dunbar K.R. *Prog. Inorg. Chem.*, 56, 155-334.

² Миронов В.С., *Докл. РАН*, 2007, 408, с. 344-347.

³ J. Bendix, P. Steenberg, I. Søtofte, *Inorg. Chem.*, 2003, 42, 4510–4512.

⁴ P. Albores, L.D. Slep, L.M. Baraldo, R. Baggio, M.T. Garland, E. Rentschler, *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 2361–2363.

ФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)

^{1,2}Воробьева С.Н., ¹Беляев А.В., ³Федотов М.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
shagab@ngs.ru

Методом ЯМР ¹⁰³Rh, ¹⁷O, ³¹P исследован процесс комплексообразования родия(III) с фосфорной кислотой в сильно кислых средах. В растворах с концентрацией Rh 0,5-0,6 М, H₂SO₄ 4,4-9,8 М и H₃PO₄ 1,7-2,5 М наблюдается преимущественно монодентатная координация иона HPO₄²⁻ в терминальное положение к родию, причем обнаружено, что при растворении гидроксида родия в кислотах состав фосфатных комплексов не зависит от порядка добавления реагентов в систему.

В спектрах ЯМР ¹⁷O всех растворов регистрируются линии атомов кислорода сульфат (156 м.д.) и фосфат-ионов (70 м.д.), воды растворителя (14 м.д.) и молекул воды, координированных к родию (-142, -134, -129 м.д.). В спектрах ЯМР ³¹P линия с ХС 1,27 м.д. принадлежит некоординированным формам фосфорной кислоты различной степени депротонирования, линии координированных лигандов находятся в диапазоне 11-12 м.д., в области ХС монодентатно координированного иона HPO₄²⁻. Доля координированного гидрофосфат-иона не превышает 7 % и сохраняется постоянной в течение 480 суток. В течение первых 130 суток состаривания раствора линии в спектре ЯМР ¹⁰³Rh (10434, 10358, 10134 м.д.) смещаются в сильное поле по линейному закону, после чего в течение последующих 350 суток их положение сохраняется неизменным с точностью не хуже ± 2 м.д. Добавление H₃PO₄ к стабилизированному раствору сульфата родия(III) приводит к исчезновению в спектре ЯМР ¹⁰³Rh линии тримера (143 м.д.) и появлению линии с ХС 10463 м.д., димер, тетрамеры и гексамеры проявляют значительно меньшую реакционную способность.

Ионный состав фосфатных растворов, полученных при комнатной температуре, зависит от исходной формы родия(III), используемой для проведения процесса: акваион родия(III) или «активный» гидроксид родия. В первом случае в спектрах ЯМР ³¹P по истечении месяца регистрируется образование комплексов с ХС -10,31; 9-14; 17 и 19 м.д. и доля координированного фосфата не превышает 1 % (Rh:PO₄³⁻ = 1:3), а во втором – комплексов с ХС -10,92; 9-14 и 19 м.д., а доля координированного фосфата не превышает 0,05 % (Rh:PO₄³⁻ = 1:6). По-видимому, высокая чувствительность ядра ³¹P по сравнению с ¹⁰³Rh позволяет видеть в спектре ЯМР ³¹P линии комплексных форм, доля которых очень мала.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке Государственного контракта № П960 от 20.08.09 выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г.

**ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
Pt (IV) И Ir (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

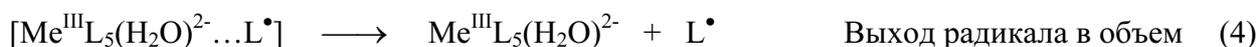
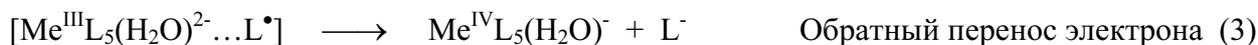
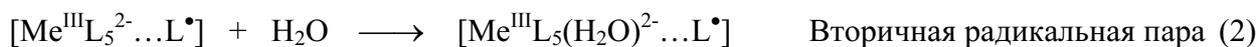
¹Глебов Е.М., ¹Коломеец А.В., ¹Литке А.В., ¹Поздняков И.П., ¹Гривин В.П.,
¹Плюснин В.Ф., ²Коренев С.В., ²Венедиктов А.Б., ³Ткаченко Н.В., ³Лемметяйнен Х.

¹*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия,*
glebov@kinetics.nsc.ru

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Институт химии материалов, Технологический университет Тампере,*
Тампере, Финляндия

Фотоакватация координационных соединений может происходить по двум основным механизмам. Во-первых, возможен гетеролитический разрыв связи металл-лиганд с последующим выходом лиганда в объем растворителя. Вторым является механизм радикальных пар Адамсона, включающий окислительно-восстановительные стадии. В последнем случае образуются два характерных интермедиата, называемые первичной и вторичной радикальными парами. Фотоакватация является результатом обратного переноса электрона (3), выход свободного радикала L^\bullet в объем растворителя приводит к фотовосстановлению.



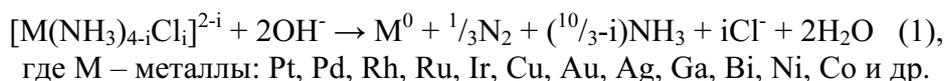
Методами наносекундного лазерного импульсного фотолиза и фемтосекундной кинетической спектроскопии были изучены первичные фотофизические и фотохимические процессы для нескольких галогенидных комплексов Pt(IV) и Ir(IV) в водных растворах. Показано, что для комплексов $PtBr_6^{2-}$ и $IrCl_6^{2-}$ происходит гетеролитический разрыв связи металл-лиганд в возбужденном светом комплексе. Для комплекса $PtCl_6^{2-}$ обнаружено образование двух последовательных долгоживущих интермедиатов, интерпретированных как комплексы Pt(III). Фотоакватация $PtCl_6^{2-}$ происходит по механизму радикальных пар. При определенных условиях становится возможным цепной механизм фотоакватации комплекса. Таким образом, для комплексов $PtBr_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ и $IrCl_6^{2-}$ прослежен весь путь фотохимических превращений – от поглощения светового кванта до образования конечных продуктов фотолиза.

Работа поддержана РФФИ (гранты №№ 08-03-00313, 07-02-91016-АФ, 09-03-00330).

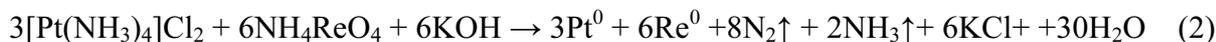
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКАТА ПЛАТИНЫ(II)
С МОЛИБДАТОМ И ХРОМАТОМ АММОНИЯ
В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Фесик Е.В.,
Халиппа М.В., Мальчиков Г.Д.
*Самарский государственный аэрокосмический
университет им. С.П. Королева, Самара, Россия
1707-fesik@mail.ru*

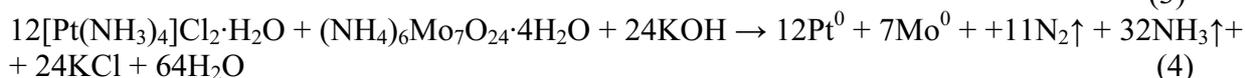
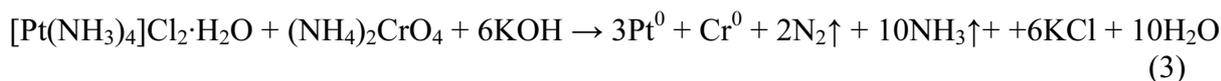
Автоклавные процессы в щелочных растворах галогенаммиачных комплексов благородных и цветных металлов описываются реакцией (1) – необратимое восстановление металла внутрисферным аммиаком:



На основании того, что при автоклавном термолитизе в щелочных растворах аммиачных комплексов протекает восстановление (1) внутрисферным аммиаком металлов, имеющих в нормальных условиях отрицательные электродные потенциалы (Ni, Co), мы предположили, что при повышенной температуре аммиак «в момент выделения», может быть восстановителем металлов, образующих кислородсодержащие анионы – металлаты. Ранее нами была изучена [1] химическая реакция:



Осадок представляет собой твердый раствор или смесь металлических фаз платины и рения. Были изучены аналогичные процессы с хроматом и молибдатом аммония:



Стехиометрия реакций обоснована определением количества выделяемого аммиака в ходе реакции. Состав твердой фазы подтвержден РФА и РФЭС.

Исследованы также твердофазные процессы в указанных системах в инертной атмосфере аргона, идентифицированы отдельные стадии и конечные продукты взаимодействия аммиаката платины(II) с молибдатом и хроматом аммония в твердой фазе.

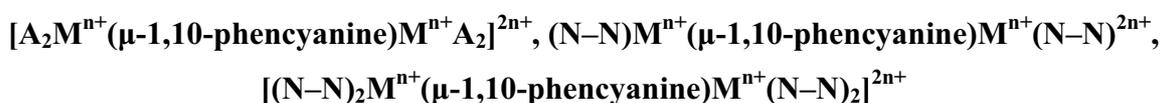
Эти результаты открывают возможности автоклавного синтеза биметаллических дисперсных материалов заданного состава и свойств.

1. Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. Взаимодействие $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ и NH_4ReO_4 в водном щелочном растворе при 190°C (автоклавные условия)/ Журнал общей химии, 2008, Т.78, № 11, с. 1761 – 1763.

МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА АЗАХРОМОФОРОВ НОВОГО КЛАССА: ЭЛЕКТРОН-ИЗБИТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ

Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б., Александрова Е.А.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
vndemidov@mail.ru

В докладе обобщены данные о методологии синтеза координационных соединений нового структурного *цианинового* класса – *электрон-избыточных* надмолекулярных 1,10-фенантроцианинов переходных металлов с конфигурациями d^8 : Ni(II), Pd(II), Pt(II); d^7 : Co(II); d^3 : Cr(III); d^6 : Rh(III); и d^{10} : Zn(II), Cd(II), Ag(I), *предшественниками* которых являются 1,10-фенантролиновые комплексы [1-3]. Новые 1,10-фенантроцианины d-элементов представляют собой *хромофорные* биядерные комплексы с катионами:



содержащими *валентно-изомерные, таутомерные* формы *электрон-избыточных* мостиковых бис-бидентатных 1,10-фенантроцианиновых лигандов (**$\mu-1,10-phencyanine$**) – *дигидро-би-1,10-фенантролиновые* C–C-димеры (или их анионные формы). Методология синтеза новых 1,10-фенантроцианиновых соединений базируется на процессах трёх типов: • *металлопрототипировании* прямом CН–СН-сочетании координированных 1,10-фенантролинов; • *комплексобразовании* восстановленных *би-1,10-фенантролинов*, которое определяет последующее окисление *восстановленных тетрагидро-би-1,10-фенантролинов*, • и *комплексобразовании*, сопряжённом с *прототропными* переходами в *дигидро-би-1,10-фенантролинах*. Металлопрототипирование обусловлено координацией 1,10-фенантролинов к ионам d-элементов. В *растворах* оно заключается в иницировании одноэлектронного переноса (SET). В *расплавах* металлопрототипирование связано с синхронной $C^{\delta-}\uparrow(\cdots H^{\delta+} + X^-)$ нуклеофильной и $C^{\delta-}\downarrow(-H^{\delta+})$ электрофильной разноцентровой активацией координированных гетероаренов. В обоих случаях оно приводит к формированию в реакциях гетероароматического нуклеофильного замещения водорода S_N^H (нуклеофильного присоединения A_N с последующей трансформацией σ^H -аддуктов) *электрон-избыточных* 1,10-фенантроцианиновых σ^H -C–C-димерных координационных соединений (комплексов Сервиса). В них *электрон-избыточные* σ^H -C–C-димерные лиганды стабилизированы связыванием с ионами металлов, а также за счёт *квазиароматизации* – образования π - π -конъюгированных хромофорных систем.

Ранее методология S_N^H для 1,10-фенантролина была реализована при его прямом C–C-сочетании с такими *активированными* металлоорганическими C-нуклеофилами, как Li-ферроцены [4, 5]. При этом активация нуклеофилов достигается благодаря наличию

в них высоко поляризованной связи $C^{\delta-}-Li^{\delta+}$, что можно также рассматривать как проявление одного из вариантов металлопрототирования. Известные методы активации азинных циклов по отношению к атаке (гетеро)ароматическими С-нуклеофилами на незамещённый атом углерода в реакциях С–С-сочетания состоят в *протонировании, ацилировании*, а также во введении в азины *электроноакцепторных* групп [6, 7]. Такое С–С-сочетание, как правило, включает нуклеофильное присоединение С-нуклеофилов к активированным азинам, сопровождающееся образованием *неустойчивых* σ^H -аддуктов и их последующее окисление. Обнаруженное нами *металлопрототирование* координированных 1,10-фенантролинов в синтезе 1,10-фенантроцианиновых комплексов представляет собой новый способ активации гетероаренов в реакциях *СН–СН*-сочетания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и ведомственной целевой программы РНП «Функционализированные наночастицы на основе металлокомплексных соединений каталитического и медико-биологического назначения» (2009–2011 г.).

1. Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 128.
2. Демидов В.Н., Пузенко В.Г., Савинова А.И., Панина Н.С., Пахомова Т.Б., Веденеева Л.Н., Симанова С.А. Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 3. С. 36.
3. Демидов В.Н., Пахомова Т.Б., Савинова А.И., Зинченко А.В., Симанова С.А. Изв. С.-Петербургск. госуниверсит. технологич. инст. (ТУ). 2009. № 6 (32). С. 3.
4. Butler I.R., Roustan J.-L. Can. J. Chem. 1990. V. 68. P. 2212.
5. Утепова И.А., Ковалёв И.С., Русинов В.Л., Чупахин О.Н. Междунар. конф. по органич. химии «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности», 2006, Санкт-Петербург. Материалы конф. 1-108, С. 357.
6. Chupakhin O.N., Charushin V.N., van der Plas H.C. Nucleophilic aromatic substitution of hydrogen. Academic Press, N.Y., San Diego, 1994.
7. Charushin V.N., Chupakhin O.N. Mendeleev Comm. 2007. V. 17. No. 5. P. 249.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Детушева Л.Г., Федотов М.А., Кузнецова Л.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
detush@catalysis.ru*

Получение новых гетерополикомплексов (ГПК), содержащих ионы палладия(II) и полиоксометаллаты, является важной задачей при конструировании катализаторов окисления органических соединений. В данной работе изучено взаимодействие ионов Pd(II) с гетерополимолибдат- и гетерополивольфрамат-анионами разной структуры. Методами электронной, ЯМР ^{31}P , ^{51}V , ^{183}W , ИК-спектроскопии, а также дифференцирующего растворения и элементного анализа идентифицированы новые соединения, как в растворе, так и в твердом виде.

В системе $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] + \text{H}_2\text{PdCl}_4$ (или PdSO_4) + $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ состав соединений, выделенных из раствора в виде твердых солей, зависит как от условий их образования в растворе (рН 3.0-4.5), так и от катиона-осадителя. При добавлении катионов тетрабутиламмония (ТБА) осаждается соль ТБА- $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}\text{Pd}]$, а Cs^+ - $\text{Cs}-[\text{PMo}_9\text{O}_{34}\text{Pd}]$.

При оптимальном рН 3.7 взаимодействием ионов Pd(II) или Pd(II) и Cu(II), Pd(II) и Fe(III), Pd(II) и V(V) с ненасыщенным трехвакантным гетерополианионом (ГПА) $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ получены палладиевые $[\text{Pd}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, $[\text{Pd}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Pd}_n\text{O}_x\text{H}_y]^{m-}$ ($n_{cp} \approx 10$) или смешанные комплексы $[\text{Pd}_2\text{Cu}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$, $[\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$, $[\text{PdFe}_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, а также $[(\text{VO})_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$ в смеси с $[\text{Pd}_3(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Pd}_n\text{O}_x\text{H}_y]^{m-}$.

В водном растворе (рН 6) при взаимодействии ионов Pd(II) и другого металла $\text{M} = \text{Fe(III)}, \text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Ti(IV)}, \text{V(V)}$ с двухвакантным ГПА $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})]^{14-}$ образуются смешанные ГПК $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{FePdO}_{67}(\text{H}_2\text{O})_2]^{9-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{CoPdO}_{67}(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{CuPdO}_{67}(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{Ti}_2\text{O}_{67}(\text{OH}_x)_2\text{PdO}]^{(10-2x)-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{V}_2\text{O}_{67}(\text{OH}_x)_2\text{PdO}]^{(8-2x)-}$. С ионами одного типа, $\text{M} = \text{Pd(II)}, \text{Ti(IV)}, \text{V(V)}$ получены новые ГПК $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{Pd}_2\text{O}_{67}(\text{H}_2\text{O})_2]^{10-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{Ti}_2\text{O}_{67}(\text{OH}_x)_2]^{(10-2x)-}$, $[\text{As}_2\text{W}_{19}\text{V}_2\text{O}_{67}(\text{OH}_x)_2]^{(8-2x)-}$ ($x = 0, 1$ или 2).

Изучено взаимодействие ионов Pd(II) с ГПК $[\text{PW}_{11}\text{M(L)O}_{39}]^{m-}$ ($\text{M} = \text{Ti(IV)}, \text{V(V)}, \text{Fe(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Cu(II)}$; $\text{L} = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$) при рН 2. С ионом $\text{M} = \text{Ti(IV)}$ получен комплекс $[\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}\text{PdO}_x\text{H}_y]^{m-}$.

Предполагается, что в полученных ГПК ионы Pd(II) сохраняют плоско-квадратную конфигурацию, входя в структуру ГПА. Сверхстехиометрические ионы Pd(II) стабилизируются гетерополианионом в виде олигомерных гидроксокомплексов.

СОСТОЯНИЕ РУТЕНИЯ В ВОДОРАСТВОРИМЫХ «ТРИХЛОРИДАХ» И РАСТВОРАХ-ПРЕДШЕСТВЕННИКАХ

^{1,2}Емельянов В.А., ³Ильяшевич В.Д., ³Павлова Е.И., ^{1,2}Ильин М.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Открытое акционерное общество

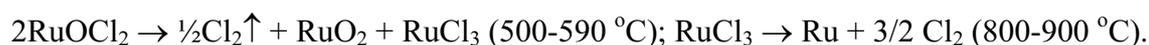
«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

eva@niic.nsc.ru

Наиболее широко используемый рутенийсодержащий реагент, называемый водорастворимым трихлоридом, или гидроксотрихлоридом, обычно получают восстановлением тетраоксида рутения соляной кислотой или растворением гидратированного диоксида в HCl с последующим выпариванием. Несмотря на более чем столетнюю историю вопроса, вопрос о формах нахождения рутения в этом препарате и даже о его основной степени окисления продолжает оставаться дискуссионным.

Настоящая работа посвящена исследованию форм нахождения рутения в растворах, полученных улавливанием RuO₄ в HCl и последующим упариванием до концентрации рутения ~20 %, а также в твердых солях, образующихся при их выпаривании в атмосфере HCl при различной температуре.

В результате исследований методами ЭСП, ИК, ЯМР, РФЭС, ТГА, РФА, рН-метрии, элементного анализа и дробного осаждения установлено, что во всех растворах и твердых образцах, полученных по описанной методике, ~5-10 % рутения находится в форме хлоридов рутения(III), ~60-70 % - в форме оксохлоридов Ru(IV), оставшиеся ~20-25 % - в форме диоксохлоридов Ru(IV). В растворах им в основном соответствуют формы (H₃O)₂[RuCl₅(H₂O)], (H₃O)₃[Ru₂OCl₉(H₂O)] и (H₃O)₂[Ru₂O₂Cl₆(H₂O)₂], при испарении и сушке теряющие часть воды и хлороводорода. Конечными продуктами осушки при 120-160°C являются, соответственно, соединения RuCl₃, Ru₂OCl₆ и H₂[Ru₂O₂Cl₆] (RuOHCl₃), входящие в состав товарного продукта. При нагревании образцов в инертной атмосфере идут следующие процессы:



Четырехчасовое нагревание растворов с этанолом перед испарением приводит к тому, что в полученном затем твердом продукте около половины рутения находится в форме RuCl₃, а нагревание с пероксидом водорода не оказывает существенного влияния на распределение рутения по формам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № П280 от 23.07.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.».

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПАЛЛАДИЯ (H₂A)₂[PdCl₄] С ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ
КАК МОДЕЛИ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛАЗМЕ КРОВИ**

¹Ефименко И.А., ²Добрынина Н.А.

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

ines@igic.ras.ru

Многолетние исследования показали, что катионно-анионные комплексы палладия (H_nA)_m[PdCl₄], обладающие супрамолекулярной структурой с прочными водородными связями, проявляют высокую биологическую активность. Представители этого класса (H₂A)₂[PdCl₄] (I), где HA = *l*-2-метиламино-1-фенил-1-пропанол (HA₁) или метилморфолин (HA₂), обладают как высокой радиозащитной активностью, особенно при многократном облучении с малой мощностью дозы, так и иммуностимулирующим и противоопухолевым действием. Как показали исследования, стабильность I определяется прочностью системы водородных связей H₂A...PdCl₄, что, в свою очередь, является функцией констант депротонирования аминов (pK_a равны 9.5 и 10.5 для HA₁ и HA₂ соответственно) и соответствием кислотно-основных свойств катиона и аниона в I. Это предположение подтверждено РСА комплексов I, а также результатами изучения их стабильности в среде физиологического раствора методом УФ спектроскопии. С целью выяснения возможных превращений биологически активных комплексов при введении их в организм и контакте их с аминокислотами в плазме крови (раствор 0.9% NaCl). Методом рН-метрического титрования с обработкой данных с помощью метода математического моделирования изучены системы Pd(2+) – Cl⁻ – *d*- или *l*-HA₁ – глутаминовая кислота (H₂Glu). Спектрофотометрическим методом изучены системы Pd(2+) – Cl⁻ – конформер HA₁ для установления хромофорных групп в координационном окружении Pd(2+). Показано, что в области физиологических значений рН (6.3-6.9) системы с *l*-конформером HA₁ преимущественно содержат комплексы [Pd₂(*l*-A₁)(HGlu)Cl₃] и [Pd(*l*-A₁)GluOH], тогда как системы с *d*-конформером HA₁ – преимущественно комплекс [Pd(*d*-A₁)GluOH⁻]. В системах с *d*-конформером гидролиз опережает при повышении рН образование хелатного комплекса с аминокислотой, а комплекс с *l*-конформером внутри интервала физиологических значений рН может присоединять как остатки аминокислот, так и их фрагменты из белковых молекул, способствуя репарации клеток.

ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ(II, III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Семянников П.П.,
Трубин С.В., Куратьева Н.В., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
ksenia@niic.nsc.ru

Летучие соединения рутения с органическими лигандами активно используют в процессах получения Ru-содержащих пленок методом МОСVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). Однако данные по термическому поведению для большинства летучих комплексов рутения отсутствуют. Исследование структурных особенностей и процессов парообразования этих соединений, получение фундаментальных количественных термодинамических величин являются весьма актуальной задачей для дальнейшей эффективной разработки технологических процессов осаждения.

В ходе данной работы синтезированы пять бета-дикетонатных комплексов Ru(III) с 2,4-пентандионом (Ru(acac)₃), 1,1,1-трифтор-2,4-пентандионом (Ru(tfac)₃), 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионом (Ru(thd)₃), 2,2,6,6-тетраметил-4-фтор-3,5-гептандионом (Ru(tfhd)₃) и 1,1,1-трифтор-5,5-диметил-2,4-гександионом (Ru(ptac)₃), и два η³-аллильных комплексы Ru(II) с 1,5-циклооктадиеном (Ru(cod)(allyl)₂) и 2,5-норборнадиеном (Ru(nbd)(allyl)₂). Идентификацию и подтверждение чистоты полученных соединений проводили комплексом методов: по температурам плавления, данным элементного анализа, ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, РФА, РСА.

Для Ru(tfac)₃ методом колоночной хроматографии проведено разделение *гран*-, *мер*-изомеров с последующим определением их структур.

Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы измерены температурные зависимости давления насыщенного пара полученных соединений и рассчитаны термодинамические параметры энтальпии и энтропии процессов сублимации и испарения. На основании полученных *p-T* зависимостей построен следующий ряд летучести для соединений (при *p*=10⁻³ Торр): (nbd)Ru(allyl)₂ > (cod)Ru(allyl)₂ > Ru(ptac)₃ > Ru(tfac)₃ > Ru(tfhd)₃ ≥ Ru(thd)₃ > Ru(acac)₃.

Для Ru(nbd)(allyl)₂ методом *in-situ* высокотемпературной масс-спектрометрии проведено исследование процесса термораспада паров в вакууме и в водороде, предложен возможный маршрут протекания реакции. Показано, что введение в реакцию H₂ не влияет на состав и поведение газообразных продуктов разложения, но сдвигает начало реакции в область более низких температур.

Работа проведена при поддержке Интеграционного междисциплинарного проекта СО РАН № 97.

ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

^{1,2}Задесенец А.В., ^{1,2}Викулова Е.С., ^{1,2}Филатов Е.Ю., ^{1,2}Плюснин П.Е., ¹Байдина И.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

zadesenets@ngs.ru

Более половины добываемых в мире платины и палладия используется в автомобильных нейтрализаторах выхлопных газов. В частности, в дизельных конвертерах применяется сплав этих металлов. Соединения-предшественники для подобных систем должны отвечать многим требованиям. Данные соединения не должны содержать таких элементов как галогены, халькогены или щелочные металлы. Кроме того, прекурсоры должны разлагаться при относительно невысоких температурах.

Для получения твердых растворов наиболее эффективно использование предшественников, в которых металлы уже перемешаны на атомном уровне. Поэтому к вышеуказанным требованиям нами налагается и требование изоструктурности соединений-предшественников. Данное свойство позволяет получать твердые растворы еще на стадии нанесения прекурсоров, а также варьировать соотношение металлов произвольным образом. Плоскоквадратные комплексы платины(II) и палладия(II), давно и широко известные в литературе, лучше всего удовлетворяют данным условиям.

При выборе лигандов мы остановились на таких характеристиках, как доступность и хорошо выраженные восстановительные свойства. Путем совместной кристаллизации или осаждения были получены биметаллические твердые растворы следующих составов: $[M(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[M(NH_3)_4](HCO_3)_2$, $[M(NH_3)_4]C_2O_4$ и $(NH_4)_2[M(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ ($M=Pt_xPd_{1-x}$) с соотношением металлов 1:1, 1:3 и 3:1. Вещества охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного, термического и рентгенофазового анализа.

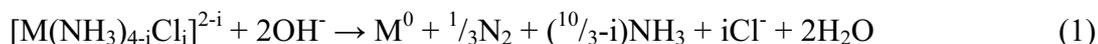
Для ряда индивидуальных солей определены кристаллические структуры. Разница в параметрах элементарных ячеек для изоформульных солей составляет менее 1%. Термические свойства смешанных комплексов в целом сходны с таковыми для палладиевых солей, однако при возрастании доли платины наблюдается увеличение термической устойчивости. Продукты термолитического разложения комплексных солей в различных атмосферах изучены методами электронной спектроскопии, рентгенофазового и энергодисперсионного анализа, выявлены зависимости между морфологией и температурным режимом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного проекта СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 от 20.08.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

**ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ТЕТРААММИНОВ
ПЛАТИНЫ ИЛИ ПАЛЛАДИЯ С ПЕРРЕНАТОМ АММОНИЯ
В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

*Заражевский В.И., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д.
Самарский государственный аэрокосмический
университет им. С.П. Королева, Самара, Россия
ross_eco@rambler.ru*

Известно, что ряд металлических систем на основе рения являются хорошими промышленными катализаторами. Простым способом получения служит низкотемпературный термолиз (менее 500°C) в инертной или восстановительной атмосфере смесей солей-предшественников или двойных комплексных солей, содержащих два заданных металла. Метод автоклавного термолиза основан на необратимом восстановлении иона металла-комплексобразователя внутрисферным аммиаком с образованием металла [2].



здесь M = Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Co, Ni, Cu и др.

Данная работа является продолжением наших исследований [1] и посвящена изучению процессов термического разложения смесей аммиакатов платины или палладия с перренатом аммония в щелочных растворах и в твердой фазе.

Твердый продукт получен из щелочных растворов смесей аммиакатов платины или палладия с перренатом аммония при повышенных температурах по уравнению реакций (2) (где M = Pt или Pd):



Стехиометрия реакций обоснована определением количества выделяемого аммиака в ходе реакции. Фазовый состав твердой фазы исследован методами РФА и РФЭС. Изучены процессы твердофазного разложения названных смесей в инертной атмосфере аргона. Основные стадии твердофазного разложения включают последовательное удаление аммиака, хлороводорода, воды, молекулярного азота и восстановление металлов. Определены конечные продукты разложения в инертной атмосфере в растворе и твердой фазе. Наблюдаются аналогии процессов превращения смесей тетраамминов платины или палладия с перренатом аммония в автоклавных условиях и твердой фазе.

1. Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. Взаимодействие $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$ и NH_4ReO_4 в водном щелочном растворе при 190°C (автоклавные условия) / Журнал общей химии, 2008, Т.78, № 11, с. 1761 – 1763.
2. Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Расщепкина Н.А., Тупикова Е.Н. / Поведение водных растворов галогеноаминовых комплексов благородных металлов в автоклавных условиях / Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, Екатеринбург, 1997. С. 125.

ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ Pd(II) И Au(III)

^{1,2}Изарова Н.В., ²Барсукова М.С., ²Кортц У.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

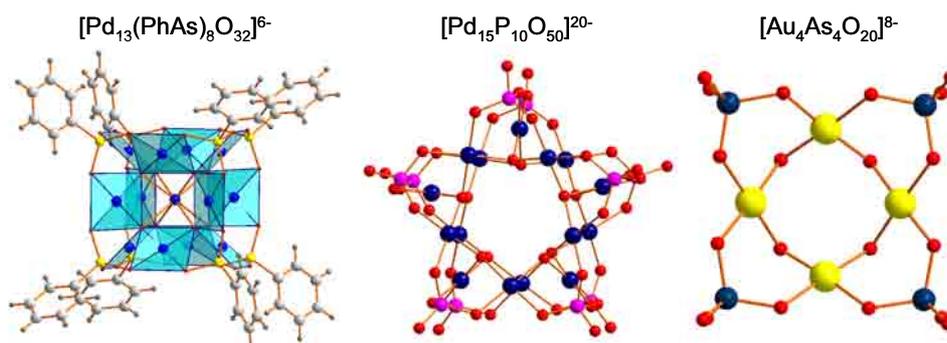
²Jacobs University, Bremen, Germany

nv_izarova@yahoo.co.uk

Разработан метод синтеза, позволяющий получать полиядерные оксокомплексы (полиоксометаллаты) палладия (II) и золота (III). Такие соединения представляют большой интерес как возможные интермедиаты каталитических процессов окисления с участием благородных металлов.

При взаимодействии солей Pd(II) и соответствующей анионной гетерогруппы в водной среде получено семейство полиоксопалладатов с общей формулой $[\text{Pd}_{13}\text{L}_8\text{O}_{32}]^{n-}$ ($\text{L} = \text{As}^{\text{V}}\text{O}, \text{As}^{\text{V}}\text{Ph}, \text{Se}^{\text{IV}}$), а также полианион $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$, обладающий формой пятиконечной звезды (Рис. 1). Обнаружено, что $\{\text{Pd}_{12}\text{L}_8\text{O}_{32}\}$ окружение способно стабилизировать необычные координационные числа 6 и 8 для центрального иона Pd(II). Центральный ион Pd(II) в полиядерных оксокомплексах $[\text{Pd}_{13}\text{L}_8\text{O}_{32}]^{n-}$ может быть замещен катионами лантаноидов и переходных металлов, что демонстрирует уникальную способность полиоксопалладатного каркаса $\{\text{Pd}_{12}\text{L}_8\text{O}_{32}\}$ к структурной адаптации. Также был получен полиядерный оксокомплекс Au(III) $[\text{Au}_4\text{As}_4\text{O}_{20}]^{8-}$, обладающий тетрамерной структурой, в которой четыре плоско-квадратных иона Au(III) связаны оксо- и арсенато- мостиками (Рис. 1, справа).

Помимо синтеза и структуры будут представлены результаты каталитических, магнитных и электрохимических исследований полученных соединений.



1. E.V. Chubarova, M.H. Dickman, B. Keita, L. Nadjjo, F. Miserque, M. Mifsud, I. W.C.E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542.
2. N.V. Izarova, M.H. Dickman, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjjo, V. Ramachandran, N.S. Dalal, U. Kortz, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7504.
3. N.V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, M. Mifsud, I. W.C.E. Arends, U. Kortz, *Dalton Trans.* **2009**, 9385.
4. N.V. Izarova, N.V. Vankova, T. Heine, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjjo, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1886.

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ

^{1,2}Ильин М.А., ^{1,2}Емельянов В.А., ^{1,2}Махиня А.Н., ^{1,2}Плюснин П.Е., ¹Байдина И.А.
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
max_ilyin@ngs.ru

Перспектива применения нитрозоамминокомплексов рутения в качестве биологически активных препаратов и предшественников для получения полифункциональных фотомагнитных материалов и порошков металлических сплавов требует от исследователей разработки методов синтеза этих соединений с высокими выходами и подробного изучения их свойств.

Настоящая работа посвящена исследованию процессов образования и превращений нитрозоамминокомплексов рутения в различных системах. Полученная нами информация об основных химических реакциях, протекающих в этих системах, позволила найти и обосновать оптимальные режимы проведения синтезов целевых комплексов. Разработанные методики позволяют получать пента-, тетра- и диамминокомплексы нитрозорутения с выходами 70 – 95 %.

Детально исследован процесс взаимодействия растворов *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(OH)]Cl₂ и HCl в различных условиях. Хлоридные соли аква- и хлоропроизводных тетраамминнитрозорутения, выделяемые в твердую фазу, как правило, содержат примесь гидроксокомплекса. Комплекс *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃·H₂O в водном растворе проявляет свойства довольно сильной кислоты ($K_a \sim 4 \cdot 10^{-2}$), а в твердой фазе не устойчив и при комнатной температуре медленно отщепляет H₂O и HCl. Для комплекса *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄Cl]Cl₂ предложена методика, позволяющая получать это соединение с выходом ~90 % без примеси гидроксокомплекса.

При взаимодействии (NH₄)₂[Ru(NO)Cl₅] с растворами ацетата и карбоната аммония образуются комплексы с числом молекул NH₃^{коорд} менее четырех. В ходе исследований выделено соединение, содержащее ранее не известный нитрозомоноаммин-анион [Ru(NO)(NH₃)₃(H₂O)Cl][Ru(NO)(NH₃)₃(OH)Cl][Ru(NO)(NH₃)Cl₄]₂Cl·2H₂O (РСА, ИК).

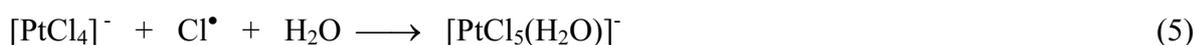
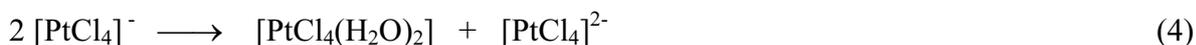
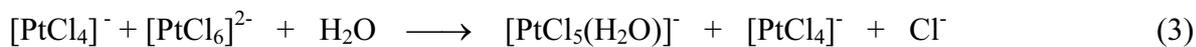
Термолиз амминокомплексов нитрозорутения в атмосфере гелия проходит через стадию образования полимерного продукта [Ru(NO)Cl(μ-NH₂)(μ-Cl)]_n, разложение которого приводит к получению смеси Ru и RuO₂ в различном соотношении.

Работа выполнена при частичной поддержке Госконтрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П280 от 23.07.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.».

МЕХАНИЗМ ФОТОАКВАТАЦИИ КОМПЛЕКСА $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ^{1,2}Казанцева Э.С., ^{1,2}Глебов Е.М., ^{1,2}Королев В.В., ¹Знаковская И.В.¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия²Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

Комплексы двухвалентной платины находят широкое применение в медицине благодаря противоопухолевой активности. Использование фотохимии открывает возможности эффективного синтеза интересных с точки зрения медицины соединений. Для поиска фотохимических процессов с высоким квантовым выходом необходимо исследование механизмов фотолиза модельных соединений платины.

В данной работе исследуется механизм фотолиза водных растворов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. При облучении в УФ-диапазоне комплекс подвергается фотоаквации, которая может протекать по двум различным механизмам. Наиболее вероятен гетеролитический разрыв связи Pt-Cl, сопровождающийся выходом иона Cl^- из координационной сферы и образованием комплекса $[\text{PtCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ в одну стадию. Однако возможен и окислительно-восстановительный механизм с участием промежуточных комплексов Pt(III). В последнем случае может реализоваться цепной процесс.



Методом стационарного фотолиза с возбуждением в области 254 нм было установлено, что комплекс $[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$ является единственным продуктом фотохимической реакции. Установлено, что квантовый выход фотоаквации линейно зависит от концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, причем были получены величины, существенно превышающие значение 1. Эти факты свидетельствуют о значительном вкладе цепных реакций в процесс фотолиза.

Методом лазерного импульсного фотолиза (308 нм, 10 нс) обнаружены два короткоживущих интермедиата Pt^{III} , идентифицированные как PtCl_4^- и $[\text{PtCl}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Определены спектральные и кинетические характеристики интермедиатов.

Работа поддержана РФФИ (грант № 08-03-00313).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Pd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОДИТИАКРАУН-ЭФИРОВ

¹Крылова Е.А., ¹Буслаева Т.М., ²Дмитриева С.Н., ²Громов С.П., ²Ведерников А.И.,
²Курчавов Н.А., ³Кузьмина Л.Г., ⁴Howard J.A.K., ¹Сидоренко Н.И.

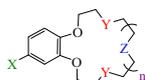
¹Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

⁴Chemistry Department Durham University, UK
len-krylova@yandex.ru

Взаимодействием эквимольных количеств $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ с функциональными производными бензодитиакраун-соединений, отличающихся размером макрогетероцикла,



$X = NO_2$ (**1**), COH (**2**); $Y, Z = S, O$; $n = 0 - 3$

в среде абсолютного CH_3CN синтезированы комплексы Pd(II) состава $[PdLCl_2]$, где L – молекула **1** или **2**. Кристаллы для РСА получены медленным упариванием растворов комплексов в ацетонитриле.

Выявлено, что спектры ЯМР ¹H комплексов Pd(II) с реагентами серий **1** и **2** с одинаковым размером цикла идентичны, что обусловлено структурой органических лигандов, в которых функциональная группа влияет только на сопряженные с бензольным ядром атомы O макроцикла. Решающим фактором является размер макроцикла, что сказывается на значениях сдвигов сигналов протонов CH_2S групп, координирующихся к Pd(II) в комплексах с 12-, 18- (*цис*-) и 21-членными (*транс*-) краун-эфинами.

Установлено, что Pd(II) в комплексах имеет характерную квадратную плоскость координации. Атом Pd отклоняется от средней плоскости, проходящей через атомы макроцикла, на расстояние 1.58 – 2.17 Å для 12- и 18- и на 0.36 Å для 21-членного производного. Последний комплекс характеризуется *транс*-расположением атомов S во фрагменте S_2PdCl_2 : по-видимому, именно размер полости 21-краун-7-эфира способствует образованию инклюзивного комплекса. Заметим, что атомы S тиакраун-эфирных фрагментов в исходных лигандах находятся за пределами полости макроцикла и, следовательно, не предорганизованы для образования комплексов включения, а также для координации Pd(II) с двумя атомами S одновременно. Однако в растворах указанные реагенты обладают высокой гибкостью, которая позволяет им принимать благоприятные для образования комплексов конформации.

Расстояния $Pd \cdots O$ (2.98 – 4.38 Å в зависимости от размера макроцикла) существенно превышают сумму ионных радиусов Pd и O, равную 2.36 Å, что свидетельствует об отсутствии координации атомов Pd и O.

Комплексы Pd(II) с функциональными производными бензодитиакраун-эфиров того же состава и строения образуются в процессах его экстракции из HCl – растворов.

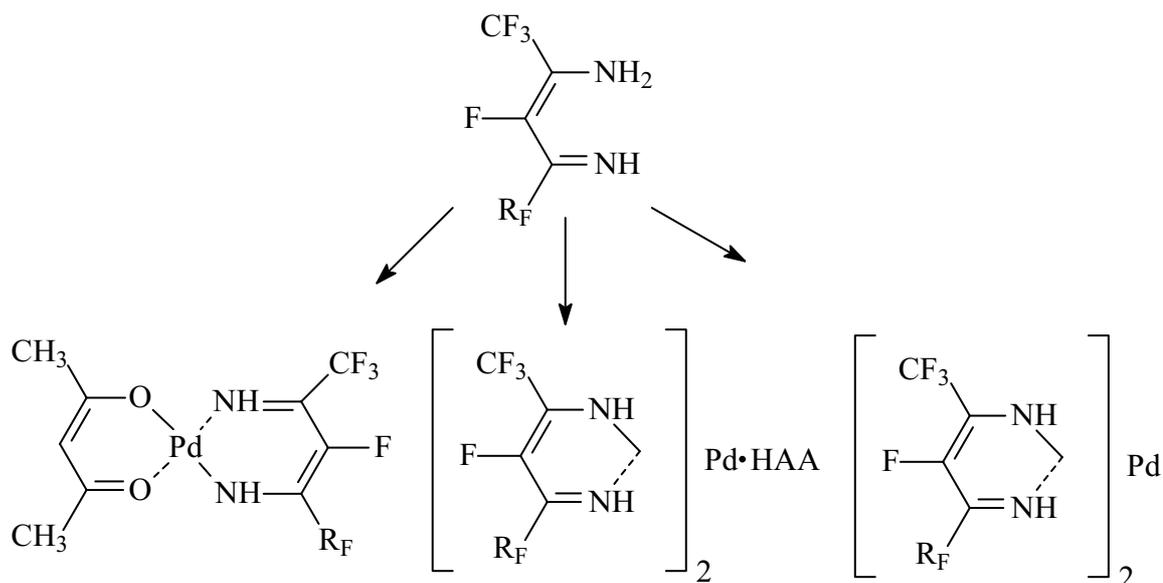
НОВЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ β -ДИИМИНАТЫ ПАЛЛАДИЯ, СИНТЕЗ И ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ

¹Курькин М.А., ¹Костенко С.О., ¹Хрусталёв В.Н., ¹Каграманов Н.Д.,
¹Перегудов А.С., ²Буслаева Т.М., ²Дробот Д.В.

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия
tak@ineos.ac.ru

²Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Исследована хелатообразующая способность полифторированных β -диминов, методы синтеза которых разработаны в лаборатории фторорганических соединений ИНЭОС РАН. Получено несколько типов дииминатных комплексов палладия.



Состав и структура всех полученных соединений установлены по данным ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа.

В докладе обсуждаются условия получения каждого из типов комплексов, их взаимопревращения, а также спектральные особенности полученных соединений.

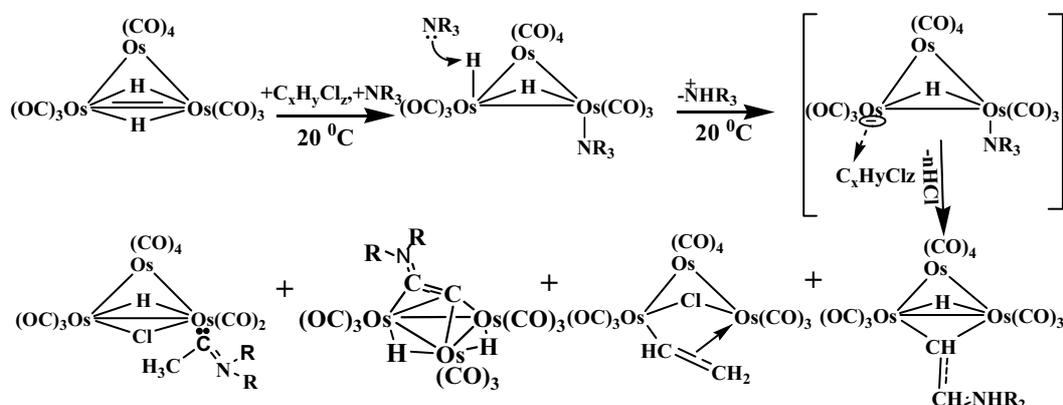
КЛАСТЕРНЫЕ КАРБОНИЛАНИОНЫ В РЕАКЦИЯХ АКТИВАЦИИ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДОВ И СИНТЕЗА НОВЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

Максаков В.А., Афонин М.Ю., Савков Б.Ю., Кирин В.П., Вировец А.В., Головин А.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
maksakov@che.nsk.su

Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Роль металлокомплексов в процессах активации и катализа органических соединений заключается прежде всего в предоставлении своих орбиталей реагентам для образования общих донорно-акцепторных связей, т.е. комплексы выступают в таких процессах в роли электрофилов. Исключение составляют в основном реакции окислительного присоединения, в которых формально считается, что центральный атом металла предоставляет лиганду не только свободную орбиталь, но и электронную плотность. При этом металлокомплекс может быть нейтральным, заряжен отрицательно и даже положительно.

В настоящем сообщении представлены результаты, в которых высокорреакционно-способной частицей является реальный нуклеофил, образующийся при отрыве основаниями атома водорода от карбонилгидридного комплекса $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) в виде протона. В качестве оснований использовались различные амины (первичные, вторичные, третичные, циклические), а в качестве электрофилов - галоидуглеводороды (насыщенные и ненасыщенные). В общем виде такие реакции можно записать в виде следующей схемы:



В исследованных реакциях *при комнатной температуре* происходит образование или разрыв связей C–C, C–N, C–H, N–H, C–Cl, C–Os, N–Os, Os–Cl. Механизмы реакций в качестве одной из стадий включают образование карбенов, что подтверждает выделение соответствующих комплексов, а также продуктов сдвигания карбенов.

Карбонилатанион $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^-$ был использован также для синтеза новых гомо- и гетерометаллических кластеров. В результате были синтезированы новые комплексы с металлокаркасами Os_6 , Os_3Co , Os_3Rh и другие.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 02.740.11.0628.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Rh(III) С ЦИТОЗИНОМ И ГИПОКСАНТИНОМ

Малага У.М, М.Н. Курасова, Н.Я. Есина
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
will77ru@yahoo.fr

Комплексные соединения платиновых металлов активно изучаются с целью получения новых препаратов на их основе, которые могут быть использованы в качестве модельных биологически активных молекул.

Исследование комплексообразования родия (III) с цитозином ($C_4H_5N_3O$) и гипоксантином ($C_5H_4N_4O$) проводили методом рН-метрического титрования на иономере И-500 с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов.

Предварительно были определены константы ионизации цитозина и гипоксантина титрованием 0,1М растворами КОН и HCl (для цитозина рассчитаны $pK_1 = 3,41$; $pK_2 = 11,54$, для гипоксантина - $pK_1 = 2,1$; $pK_2 = 8,94$).

Полученные нами данные хорошо согласуются с ранее опубликованными.

Титрование цитозина и гипоксантина в присутствии иона родия (III) осуществляли 0,1М раствором КОН при температуре 20-21°C при постоянной ионной силе $\mu=0,1$ (1М KNO_3) в широком интервале рН. Первоначальный объем титруемых растворов составлял 50 мл.

Соотношение металл-лиганд в исследуемых растворах было 1:1, 1:2, 1:5. Исходные концентрации реагентов $2 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, шаг титрования 0,2 мл. При титровании щелочью (0,1М КОН) растворов цитозина и гипоксантина с родием (III) при различных соотношениях металл-лиганд наблюдается комплексообразование в системах М:Л 1:1, 1:2. Обработка результатов титрования систем, содержащих металл и лиганд в соотношении 1:5 подтвердила существование в растворе комплексов с соотношением Rh-Lig 1:1 и 1:2.

Первоначально красно-коричневый раствор по мере добавления титранта менял свой цвет на светло-желтый. При $pH=5-6,5$ наблюдали выпадение гидроксида родия (III) при соотношении М:Л=1:1.

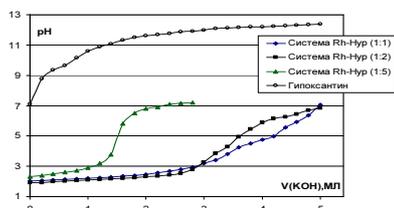


Рис. 1. Кривые титрования систем Rh (III)-Нур.

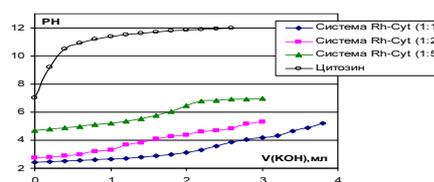


Рис. 2. Кривые титрования систем Rh (III)-Cyt.

Как видно из построенных графиков, кривые титрования лигандов в присутствии металла лежат ниже кривых титрования чистых лигандов. Это свидетельствует о прохождении процесса комплексообразования металла с цитозином и гипоксантином. Расчет кон-

стант устойчивости образующихся комплексов был проведен по методу Я. Бьерума с использованием функции образования \bar{n} .

В исследуемых системах было установлено образование комплексов состава 1:1 и 1:2.

Соотношение M:L	pH	\bar{n}_{\max}	K_{1cp}	lgK_{1cp}	K_{2cp}	lgK_{2cp}
Rh-Нуп1:1	3,40÷4,75	0,849	$6,46 \cdot 10^6$	6,81		
Rh-Нуп1:2	3,86÷5,46	0,756	$6,46 \cdot 10^6$	6,81		
	6,27÷6,84	1,886			$5,89 \cdot 10^5$	5,77
Rh-Cyt 1:1	3,11÷4,64	0,802	$8,51 \cdot 10^{10}$	10,93		
Rh-Cyt 1:2	3,65÷4,26	0,954	$1,32 \cdot 10^{11}$	11,12		
	4,58÷5,14	1,807			$7,76 \cdot 10^9$	9,89

1. "Химия переходных элементов" // Молодкин А.К., Есина Н.Я, Венсковский Н.У. // М.: РУДН, 2007, С 207-236.

2. "Образование аминов металлов в водном растворе" // Бьеррум Я. // М.: Иностранная литература, 1961, С.308-319.

3. "Константы ионизации кислот и оснований" // Альберт А., Сергент Е. // М. 1964. С.10-33, 149-159.

4. "Справочник биохимика" // Досон Р., Элиот Д., Элиот У., Джонс К. // М.: Мир, 1991, С. 76, 87, 91, 97.

5. "Химия элементов" // Гринвуд Н., Эрншо А. // том 2 // М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2008, С.444.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(I) В РАСТВОРАХ

Миронов И.В., Макотченко Е.В., Афанасьева В.А., Белеванцев В.И.,
Малкова В.И., Рыжих А.П.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
imir@niic.nsc.ru

Новые данные об устойчивости комплексов золота в водных растворах, помимо прикладного (геохимия, медицина, технология), имеют и немалое фундаментальное значение. Однако, несмотря на резко возросший в последнее время интерес к химии золота и огромное количество публикаций о синтезе новых комплексов с разнообразными лигандами, данных о константах устойчивости комплексов в растворе и других характеристиках процессов с их участием недостаточно. В докладе представлены данные о процессах с участием комплексных форм золота, полученные за последние несколько лет, в том числе сотрудниками лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН. В частности, рассматриваются равновесия в растворе и константы образования комплексов золота(III) с лигандами, содержащими донорные атомы азота: $AuCl_4^- + i X = AuCl_kX_i + (4 - k)Cl^-$ ($X = NH_3, en, dien, py, bipy, phen$, депротонированные формы полиаминов). Обсуждаются значительные расхождения в известных в литературе оценках констант устойчивости аммиачных и некоторых других комплексов золота(III) и их причины. Некоторые аналогичные равновесия изучены и для золота(I). Показаны закономерности изменения констант замещения. Помимо них представлены и другие характеристики процессов и форм. Кроме того, рассматриваются некоторые вопросы образования комплексов золота(III) со сложными ненасыщенными тетраазамакроциклическими лигандами, их электронные спектры поглощения и поведение в растворе в зависимости от pH и присутствия окислителей.

В следующей части представлены данные о гидроксо- и аквагидроксокомплексах золота(I) и золота(III), важных в практическом отношении. Так, показано, что гидроксокомплекс золота(I) не обладает достаточной устойчивостью и не способен существовать в значительных концентрациях в водных растворах. Для золота(III) рассматриваются равновесия с участием формы $Au(OH)_2(H_2O)_2^+$, являющейся на сегодняшний день наиболее близкой к аква-иону золота(III) из практически достижимых. С ее помощью изучен ряд равновесий, в частности, процессы образования сульфатных комплексов золота(III) $Au(OH)_i(H_2O)_i(SO_4)_l^{3-i-2l}$, гидролиз $AuCl_4^-$.

ХИМИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III) С (O,N,S)-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
mor@niic.nsc.ru

Тонкие пленки и наноматериалы золота активно используют в оптических устройствах, солнечных элементах питания, декоративных и реставрационных технологиях, в современной микроэлектронике. Важным применением наночастиц золота является использование их как активного компонента на матрицах каталитических систем для реакций гидрирования непредельных углеводородов и низкотемпературного окисления СО. Одним из методов получения таких материалов является метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Успешная реализация процесса требует выбора конкретного прекурсора для получения определенного пленочного материала. В настоящее время использование соединений золота в MOCVD процессах ограничено ввиду небольшого выбора летучих комплексов, их низкой устойчивости, сложности получения и хранения, а также отсутствием данных о термических свойствах соединений. Авторами предложены как модифицированные, так и разработанные оригинальные методы синтеза, получены новые соединения. В качестве хелатирующих агентов использованы бета-дикетонатные, иминокетонатные, тиокетонатные, карбоксилатные, салицилальдиминатные, оксихинолинатные производные. Синтезированные комплексы идентифицированы различными физико-химическими методами. Термические свойства соединений в конденсированной фазе изучены методами ДТА/ТГ, установлены качественные ряды летучести в зависимости от типа заместителя в лиганде. Температурные зависимости давления насыщенного пара измерены тремя различными методами тензиметрии, на их основе вычислены стандартные термодинамические параметры процессов парообразования, проведено сравнение летучести как внутри одного класса, так и между различными классами летучих соединений. Методом *in situ* высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы термораспада паров соединений, определены температурные интервалы деструкции и газообразные продукты, предложены механизмы термораспада. На основе проведенного исследования определены соединения для осаждения тонких металлических пленок и наночастиц золота, проведены MOCVD эксперименты на различных подложках. Полученные образцы исследованы методами SEM, AFM, HRTEM и др., показано влияние использованных прекурсоров на структуру и морфологию осаждаемых слоев.

ХЛОРИДНЫЕ СРЕДЫ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ “СУХОЙ ЛОГ”

Патрушев В.В., Кононов Ю.С.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
kononov@icct.ru

В месторождениях золота могут присутствовать металлы платиновой группы [МПП] в промышленных концентрациях. Технологические схемы золотоизвлекательных фабрик с цианированием обеспечивают только извлечение золота и серебра. В связи с освоением крупнейшего в мире месторождения “Сухой Лог” с балансовым запасом золота более 1000 тонн, средним содержанием золота 2,71г/т и содержанием платины в пределах от сотых до десятых г/т целесообразно рассмотреть возможность совместного извлечения золота и МПП. В геолого-экономической переоценке месторождения “Сухой Лог” институт ЦНИГРИ [1] считает, что в руде не обнаружено металлов платиновой группы в промышленных концентрациях. По данным [2] содержание платины и палладия в некоторых пробах достигает 0,5-1г/т и вопрос о наличии или отсутствии металлов платиновой группы в промышленных концентрациях месторождения “Сухой Лог” следует оставить открытым.

В представленной нам пробе руды месторождения “Западное” провинции “Сухой Лог” основным несущим благородные металлы минералом является пирит, химический состав пробы руды представлен в г/т: Au 19,7; Ag 36; Pt 1,0; Pd 0,5; в %: Mg 9; Al 2,1; S 0,6; Ca 9,3; As 0,5; Mn 0,3; Ni 0,2 ;Cu 0,5. Был получен флотационный сульфидно-сланцевый концентрат, который может быть объектом исследования для извлечения золота, серебра, платины и палладия.

Гидрометаллургические способы переработки подобных руд не известны. В связи с этим разработка технологии использования руды месторождения “Сухой Лог” актуальна. Очевидно, поставленная цель может быть решена с использованием реагентов нового поколения в окислительном режиме. Необходимые параметры перевода золота, серебра, платины, палладия в раствор могут быть достигнуты в смеси растворов FeCl_3 , CuCl_2 , NaCl , HCl . При температуре более 200°C в подобных растворах разлагаются сульфидные минералы и растворяются золото, серебро и платиновые металлы. Ион Fe^{3+} является окислителем в системе и поддерживается за счет окисления воздухом, ион Cu^{2+} - катализатором [3]

Эксперименты проводили в автоклавах объемом 50 мл. при перемешивании в течение 1 часа при 200°C . Выщелачиванию подвергался концентрат состава г/т: Au-140; Pt-1,4; Ag-47; Pd-8,5. При этом в раствор извлекалось в % Au-88,6; Ag-60; Pt-78; Pd-83. Золото и МПП из хлоридных растворов извлекали с помощью анионитов причем

концентрация золота в сульфитных элюатах может достигать 1г/л, платины и палладия в виде нитритных комплексов - до 0,1-0,2 г/л. Золото легко осаждается из сульфитного элюата подкислением.

1. И.Ф. Мигачев, И.А. Карпенко, Н.Г. Петраш. Геолого-экономическая переоценка месторождения “Сухой Лог” с учетом инновационных технологий. // Минеральные ресурсы России. 2008. №2. С.43-50.

2 В.И. Гончаров, Г.Н. Гамянин, В.А. Сидоров и др. Элементы платиновой группы в золоторудных месторождениях мезозойских черносланцевых толщ Северо-Востока России. // Золото Сибири и Дальнего Востока. Тезисы 3 Всероссийского симпозиума. Улан-Удэ. 2004 С. 53-57.

3.М.А. Меретуков. Хлоридная гидрометаллургия золота. // Цветные металлы. 2005. № 12. С. 54-61.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА

^{1,2}Плюснин П.Е., ^{1,2}Семитут Е.Ю., ^{1,2}Шубин Ю.В., ^{1,2}Коренев С.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
plus@niic.nsc.ru

Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла, являются перспективными предшественниками для создания высокодисперсных металлических систем. Состав ДКС может быть выражен общей формулой $[ML_x][M'L'_y]$, где М, М' – переходные металлы, L, L' – нейтральные или заряженные лиганды. Термолиз таких соединений, протекающий при достаточно низких температурах, позволяет целенаправленно получать металлические системы с заданными свойствами. В настоящей работе приводятся результаты детального исследования процессов термического разложения и восстановления широкого круга ДКС, содержащих в своем составе галогеноамминные комплексные ионы платиновых металлов и золота. На основании результатов термического анализа, РФА, ААС и ИК-спектроскопии выявлены основные закономерности образования металлических систем и промежуточных продуктов термических превращений в различных газовых атмосферах (гелий, воздух, водород).

Показано, что при термолизе ряда ДКС, стадии разложения предшествует обмен (перегруппировка) лигандов между катионной и анионной частями ДКС. Установлено влияние условий проведения процессов восстановления ДКС на природу конечных и промежуточных продуктов термолиза. Показана возможность применения ДКС в качестве предшественников для получения твердых растворов благородных металлов, в том числе метастабильных. Разработаны низкотемпературные способ получения твердых растворов и интерметаллидов в различных системах. Установлено, что термическое разложение ДКС типа $[M(NH_3)_5Hal][AuHal_4]_nHal_{2-n} \cdot xH_2O$, где М=Ir, Rh, Ru; Hal=Cl, Br; n=1, 2; x=0÷2) позволяет получить метастабильные фазы в системах Ir–Au Rh–Au и Ru–Au, лежащие в области несмешиваемости фазовых диаграмм. Найдены подходы к получению твердых растворов $Pd_{1-x}Au_x$ при восстановлении ДКС $[Pd(NH_3)_4][AuCl_4]_2$, в том числе и на поверхности различных носителей. Проведено исследование каталитической активности нанесенных полиметаллических систем в реакциях низкотемпературного окисления СО и селективного гидрирования дивинила.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного проекта СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 от 20.08.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

**ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ
[Pd(RCO₂)₂]_n (R = CF₃, CCl₃, CH₂Cl, Ph, Me, C₆H₁₁, Me₃C)
МЕТОДАМИ ИК-, МАСС- и ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ**

^{1,2}Подобедов Р.Е., ²Ефименко И.А., ³Локшин Б.В., ³Гарбузова И.А.

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
bambryounger@gmail.com

Строение карбоксилатов палладия с R = CF₃, Me, Me₃C в RCO₂-лиганде, установленное на основании данных РСА, свидетельствует об их трехъядерном строении (рисунок 1).

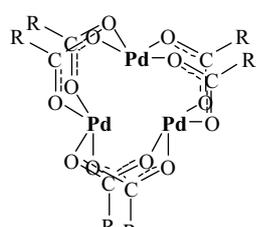


Рисунок 1

R = CF₃, Me, Me₃C

Однако, невозможность получения монокристаллов для ряда карбоксилатов палладия, делает необходимым применения комплекса физико-химических методов для установления их строения.

В работе был синтезирован ряд карбоксилатов палладия с различными донорными и акцепторными заместителями R в карбоксилатном анионе (R = CF₃ (**1**), CCl₃ (**2**), CH₂Cl (**3**), Ph (**4**), Me (**5**), C₆H₁₁ (**6**), Me₃C (**7**)). На основании данных элементного анализа установлено, что в **3-7** на один атом палладия приходится две карбоксилатные группы [Pd(RCO₂)₂]_n. В соединениях **1, 2**, наряду с карбоксилатными группами присутствуют молекулы растворителя [Pd(RCO₂)₂]_n·mC₆H₆.

Подтверждением трехъядерного строения комплексов **1-7** служат результаты исследования их методом ESI-MS, который позволил зафиксировать в масс-спектрах соединений ионы с Pd₃ изотопным распределением.

Мостиковая координация карбоксилатных групп в комплексах **1-7** доказана наличием полос асимметричных (интервал 1640-1600 см⁻¹) и симметричных (интервал 1412-1360 см⁻¹) колебаний CO₂-группы в ИК-спектре. Доказательством наличия бензола в **1, 2** служат характеристичные полосы колебаний бензола, обнаруженные в ИК-спектре. Положение частоты колебаний координированного и сольватного бензола трудно различимы в ИК-спектре. Поэтому для определения характера связывания молекул бензола в **1, 2** были изучены ЯМР-спектры этих соединений.

Исследовано состояние **1-7** в растворах методами ИК- и ЯМР- спектроскопии, что важно для понимания реакционной способности карбоксилатных комплексов палладия.

Авторы выражают благодарность Президиуму РАН (программа № 18П7)

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ТЕТРАГАЛОГЕНОАУРАТОВ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ

^{1,2}Семитут Е.Ю., ^{1,2}Васильченко Д.Б., ^{1,2}Плюснин П.Е.,
^{1,2}Шубин Ю.В., ¹Байдина И.А., ^{1,2}Коренев С.В.

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

semitut@niic.nsc.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными предшественниками для создания высокодисперсных металлических систем. Термолиз таких соединений, протекающий при относительно невысоких температурах (< 500 °С), позволяет целенаправленно получать полиметаллические системы с заданными свойствами.

Синтезированы и охарактеризованы комплексом физико-химических методов ДКС содержащие в своем составе катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$, $[\text{RhL}_4\text{Hal}_2]^+$ и анионы $[\text{AuHal}_4]^-$ (Hal=Cl, Br; L=Py, γ -пиколин и β -пиколин). Изучены термические превращения солей, протекающие в различных газовых атмосферах (гелий, водород, воздух). Установлен состав промежуточных и конечных продуктов термолиза. Методом ДСК проведены оценки величин тепловых эффектов дегидратации для $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и плавления для $[\text{Rh}(\beta\text{-Pic})_4\text{Cl}_2][\text{AuCl}_4]$.

Показана возможность получения мелкодисперсных порошков твердых растворов в системах Rh-Au, при термолизе ДКС, содержащих в своем составе катион $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$, в то время как, при термическом разложении солей, содержащих $[\text{RhL}_4\text{Hal}_2]^+$ не удается получить твердые растворы металлов. Установлено, что фазовый состав и размер частиц биметаллических продуктов термического разложения ДКС, содержащих $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$, в значительной мере определяется условиями проведения процесса: атмосферой, конечной температурой термолиза, скоростью нагрева. В результате разложения двойной комплексной соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Br}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получен неравновесный твердый раствор состава $\text{Rh}_{0,13}\text{Au}_{0,87}$, лежащий в области «несмешиваемости» фазовой диаграммы. Отметим, что максимальная растворимость Rh в Au составляет 1,5% (ат.); растворимость Au в Rh определена равной ~0,3% (ат.). Получение таких материалов другими методами, включая быструю закалку расплава смеси исходных компонентов, в силу характера фазовой диаграммы системы, не представляется возможным.

Интересным является тот факт, что при восстановлении твердых поликристаллических образцов ДКС, содержащих катионы $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}]^{2+}$, раствором гидразина уже при комнатной температуре образуется продукт, представляющий собой набор метастабильных растворов золота и родия различного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного проекта СО РАН № 112 и Государственного контракта № П960 от 20.08.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

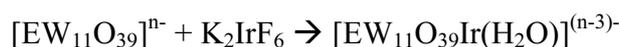
КОМПЛЕКСЫ Ir С ЛАКУНАРНЫМИ ПОЛИОКСОАНИОНАМИ ТИПА КЕГГИНА

Соколов М.Н., Адонин С.А., Захарчук Н.Ф., Федин В.П.

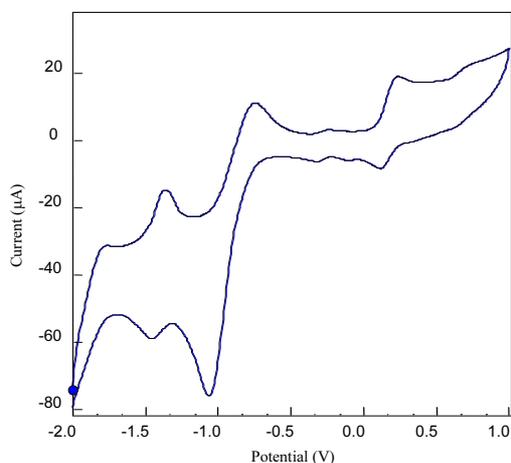
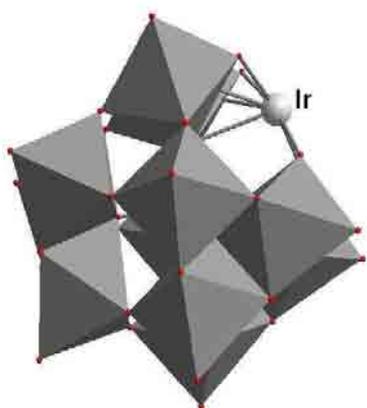
*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
adonin@niic.nsc.ru*

Несмотря на то, что комплексы благородных металлов с полиоксометаллатами (ПОМ) представляют большой интерес как эффективные катализаторы широкого спектра реакций, в т.ч. для окисления органических субстратов, для разложения воды и др., они остаются малоизученным классом соединений.

В частности, в отличие от других благородных металлов (Rh; Ru), до сих пор были неизвестны случаи, когда атомы Ir достраивали бы лакунарные ПОМ до классических структур типа Кеггин. Это во многом было связано с высокой инертностью комплексов Ir(III) и Ir(IV) в реакциях замещения лигандов. В настоящей работе впервые были синтезированы и изучены Ir-замещенные производные лакунарных полиоксоанионов типа Кеггина по реакции с гексафториридатом (IV):



(E = P (1), Si (2); H₂O, pH = 4.5 (HNO₃), 24 ч, 120°C, тефлоновая «бомба»)



Образование обоих комплексов подтверждено данными электроспрей-масс-спектрометрии и элементного анализа, а также методом РСА тетрабутиламмонийных солей.

По данным ЯМР на ядрах ³¹P, выполненного для (Bu₄N)₄[PW₁₁O₃₉Ir(H₂O)] (3), координация Ir значительно изменяет химический сдвиг центрального атома P (-8.16 м.д), ср. с -10.4 м.д. для исходного [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ и -14.9 м.д. для [PW₁₂O₄₀]³⁻. Согласно данным циклической вольтамперометрии 3, атом Ir в процессе синтеза восстанавливается до Ir(III); потенциал обратной пары Ir(III)/Ir(IV) относительно стеклоуглеродного электрода в CH₃CN составляет +0.175 В.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 09-03-93105 и ГК № 02.740.11.0628.

ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) ПРИ ЕГО ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ НИТРАТНО-НИТРИТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Шушарина Е.А.,
Шелудякова Л.А., Плюснин П.Е., Ткачев С.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
tat@niic.nsc.ru

Нитратно-нитритные водные среды приобретают все большее значение для химии платиновых металлов в связи актуальными задачами извлечения этих металлов из вторичного и техногенного сырья, в особенности из отработанного ядерного топлива АЭС, содержащего осколочные Pd, Rh и Ru. Ранее найдены подходящая для извлечения исходная форма $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$, условия ее доминирования и стабилизации в растворе, эффективная экстракционная система на основе смеси экстрагентов. В докладе представлены результаты исследования экстракции родия из кислой (3 М HNO_3) водной среды органическими растворами смеси нитрата алкиланилина (1 М) с дигексил- или диоктилсульфидом (1 М) и реэкстракции водным раствором тиомочевина (1 М).

Экстракция родия является неравновесным, но хорошо воспроизводимым процессом при фиксированных условиях (температура $t = 35^\circ\text{C}$, время $\tau = 5$ мин, отношение объемов органической и водной фаз $r = 0,1$). Для исходного содержания 0,1-1 г/л Rh эффективный коэффициент распределения D_{Rh}^* варьируется от 8 до 24. В присутствии Pd (2-10 г/л), диалкилсульфидные комплексы которого оказывают ускоряющее действие на кинетику экстракции родия, D_{Rh}^* увеличивается до 10-300. Из сложных растворов наряду с Rh полностью экстрагируются Pd, Ag и частично Ru. Степень извлечения для ряда прочих проверенных элементов составляет (%): 0,7 Fe, <2 Sb, <0,1 Te, Se, Ni, Mo, Zr, La. Изотермы реэкстракции родия при $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ мин, $r = 1$ и $t = 35^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ мин, $r = 2$ совпадают, свидетельствуя о равновесности процесса. По данным о межфазном распределении реэкстракция происходит в химической форме, которая имеет стехиометрическое соотношение $\text{Rh}:\text{Thio} = 1:4$, константа реэкстракции оценивается величиной $12,6 \pm 0,8 \text{ M}^{-4}$. При медленном испарении воды из реэкстракта выделяется смесь кристаллов, основная часть которых идентифицирована методом РСА как неизвестный ранее комплекс $[\text{Rh}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: $a = 15,1857(3)$, $b = 10,7292(2)$, $c = 18,8524(4)$ Å, $\beta = 105,165(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$. Соединение охарактеризовано также данными элементного и термического анализа, ЭСП и ИКС.

В результате исследования достигнуто сквозное (экстракция + реэкстракция) извлечение родия около 90 % и относительное концентрирование в 40 раз.

**БИФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КА-
ЛИКС[n]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
И РАЗДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

¹Торгов В.Г., ¹Костин Г.А., ¹Ус Т.В., ¹Корда Т.М., ²Кальченко В.И., ³Смирнов И.В.
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
²Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина
³НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», Санкт-Петербург, Россия

Наблюдаемые в мировой практике тенденции к разработке MRT-технологий на основе применения макроциклических полидентатных лигандов, селективных к отдельным комплексным формам металлов, особенно важны для платиноидов, находящихся в солянокислых растворах гидрохлорирования и аффинажа и в нитратно-нитритных высокоактивных отходах во многих кинетически инертных формах. В докладе обосновывается подход к разработке бифункциональных каликсаренов (БФК) с пространственно разделенными O, S, и N-донорными центрами на основе закономерностей экстракции благородных металлов функционализированными в одном из ободов каликс[n]аренов (L). Установлены основные закономерности экстракции благородных металлов каликс[n]арен -тиоэфирами (КТЭ), -фосфиноксидами (КФО) и -аминами различного строения (КАА) и проведено их сопоставление с традиционными монодентатными экстрагентами.

Основные отличия в экстракции благородных металлов S, PO, NH₂ – функционализированными каликс[n]аренами от монодентатных аналогов заключаются в возможности образования моно- и биядерных хелатов металлов с L и появлением макроциклического эффекта (МЭ) для супрамолекулярных комплексов Ag и Pd с КТЭ и КАА (МЭ = 10²-10³) и для гетерометаллических Ru/M с КФО (10-20). Для различающихся по размерам ионов металлов повышение избирательности достигается также варьированием длины спейсеров, соединяющих донорные центры с макроциклом.

На основе установленных закономерностей возможно создание молекул БФК с различными донорными центрами (верхний-нижний ободы). Применительно к азотно-кислым средам перспективны БФК (R₂PO-CH₂SR) для отделения Ac и Ln от осколочных Pd и Ag, БФК (R₂PO-CH₂POR₂) при одинаковых PO-центрах в обоих ободах для отделения Ac и Ln от рутения в форме Ru/Zn комплекса за счет различий в размерах катионов Ac, Ln и Zn. Возможно также разделение металлов на стадии реэкстракции одного из металлов с переходом второго металла в обод с другим донорным центром. В случае солянокислых сред БФК (R₂PO-CH₂SR и NH₂-CH₂SR) представляют интерес для избирательного и группового концентрирования платиноидов.

МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА Pd(II), Ru(III) и Pt(II)

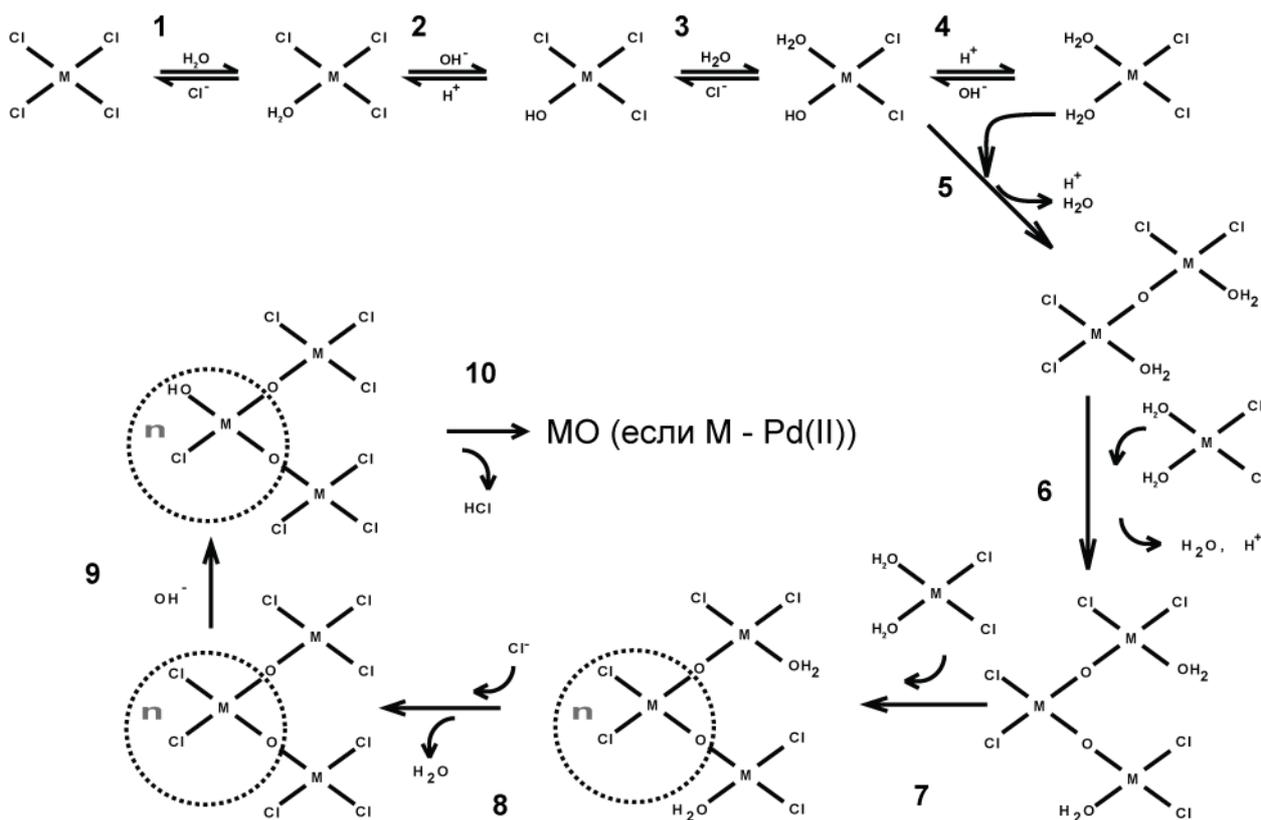
Троицкий С.Ю.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
tsy@catalysis.nsk.su

Проведено сравнение процессов гидролиза, протекающих в водных растворах металлов платиновой группы. Металлы и степени их окисления выбраны с учётом разницы лабильности и структуры координационных соединений. Дополнительный критерий – возможность применения продуктов гидролиза для приготовления промышленных катализаторов.

Для исследования состава растворов и структуры комплексов применены методы: ЯМР, EXAFS, XANES, pH – метрия, спектрофотометрия, SAXS, XRD, TEM и др.

Совокупность полученных данных позволяет представить схему, в которой каждая стадия гидролиза подтверждена несколькими физическими методами исследования:



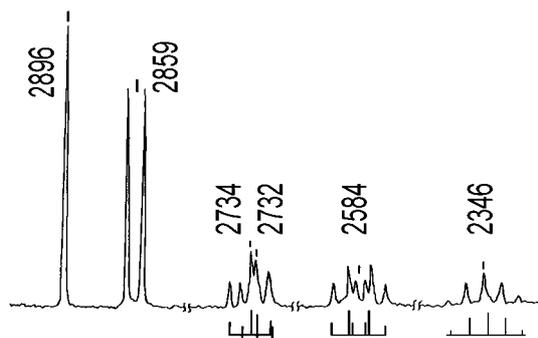
Аналогичная схема применима для октаэдрических комплексов Ru(III), с той разницей, что в координационной сфере олигомеров остаются лиганды (в случае - гидролиза K₂[RuCl₃H₂O] – ионы Cl⁻) исходных соединений. Предположено, что длина олигомерных цепочек полиядерных продуктов гидролиза связана с константами равновесий замещения лигандов моноядерных комплексов на молекулы воды.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР ЯДЕР МЕТАЛЛА И ЛИГАНДОВ

Федотов М.А.

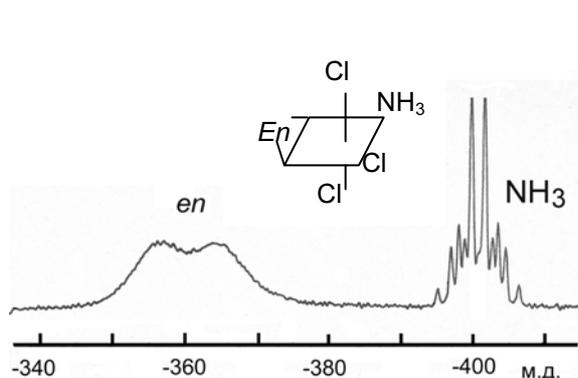
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
nmrmartin@mail.ru

Особенности ЯМР платиновых металлов: чувствительность, используемые изотопы, диапазон ХС, температурный коэффициент химического сдвига (ХС), степени окисления и ХС, диаграммы ХС.

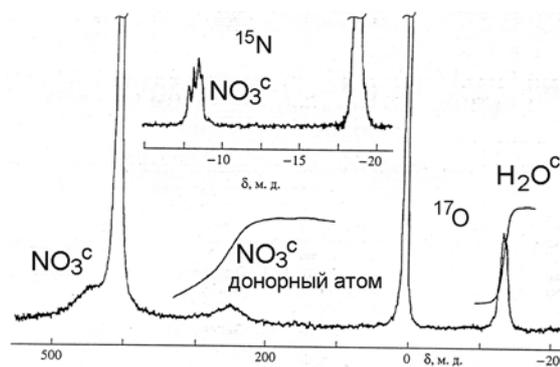


Спектр ^{195}Pt после добавления 2 экв. $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ к раствору PtCl_4^{2-} . Видны все возможные формы: PtCl_4^{2-} (2896 м.д.) и далее: $\text{PtCl}_3\text{NO}_2^{2-}$, cis- и tr- $\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2^{2-}$, $\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3^{2-}$, $\text{Pt}(\text{NO}_2)_4^{2-}$.

ЯМР донорных ядер лигандов: сдвиг и ширина линий при координации

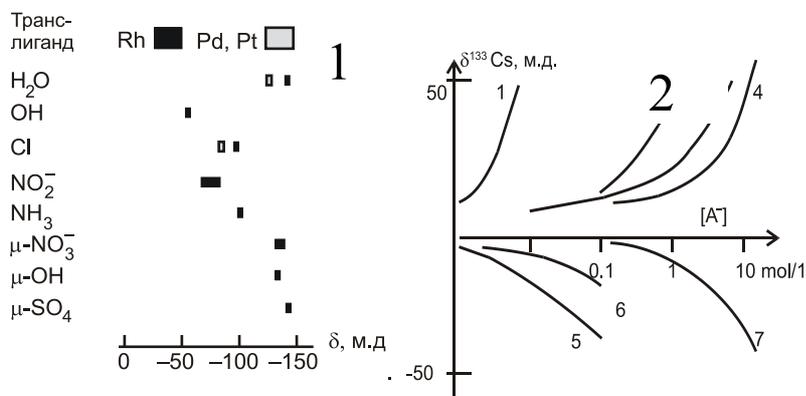


Спектр ЯМР комплекса ^{14}N tr- $[\text{Pt}(\text{en})\text{Cl}_2\text{NH}_3]^{2+}$.



Спектр ЯМР координированного NO_3^-

Спин-спиновое взаимодействие с лигандами, транслияние и координатный сдвиг.



Обнаружение полядерных анионов и коллоидных частиц по ЯМР примесного $^{133}\text{Cs}^+$.

- 1) Координатные сдвиги ^{17}O воды для разных лигандов в транс-положении;
- 2) Зависимость ХС примесного Cs^+ от концентрации полядерных анионов в растворе.
- 1 - $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{PW}_{11}\text{O}_{40}]^{6-}$,
- 3 - Cl^- ,
- 2 - $[\text{PdCl}_4]^{2-}$,
- 4 - OH^- ,
- 5 - $[\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$,
- 7 - ClO_4^- ,
- 6 - $[\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЦЕТАМИДАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)

Федотова Т.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
karetn@list.ru

Ацетамидатные соединения платины занимают особое место среди комплексов платины с азотсодержащими лигандами как по методам их получения, так и по свойствам и многообразию типов координации ацетамидатного лиганда. Известны ацетамидатные комплексы Pt(II), Pt(III), Pt(IV) а также смешановалентные соединения, в которых средняя степень окисления платины находится в интервале между +2 и +3 («платиновые сини»). Первый ацетамидат состава $\text{Pt}(\text{NHCOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученный взаимодействием ацетамида с $[\text{K}_2\text{PtCl}_4]$ (Н.С.Курнаков, 1895г, И.И.Черняев, 1951г) и гидролизом ацетонитрильного комплекса *цис*- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]^*$. (Hoffman K., Vuge G., 1908г), является полиядерной «платиновой синью». Полиядерные ацетамидаты Pt(II) с мостиковыми (NHCOCH_3) -группами получены взаимодействием соответствующих *цис*-диаминов Pt(II) с ацетамидом: $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-NHCOCH}_3)_2]_4(\text{NO}_3)_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Pt}_2\text{En}_2(\text{NHCOCH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ (II), $[\text{Pt}_2(\text{N,N-dimeEn})_2(\mu\text{-NHCOCH}_3)(\mu_1\text{-NHCOCH}_3)](\text{NO}_3)_2(\text{NO})_2$ (III), $[\text{Pt}_2(2,2^1\text{-bipy})_2(\mu\text{-NHCOCH}_3)_2]_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ (IV), $[\text{Pt}_2(1,10\text{-phen})_2(\mu\text{-NHCOCH}_3)_2]_2(\text{NO}_3)_4$ (V), $[\text{Pt}_2(\text{Tm})_2(\text{NHCOCH}_3)_2](\text{NO}_3)_2$ (VI) и $[\text{Pt}_2(\text{N,N-dimeTm})_2(\mu\text{-NHCOCH}_3)_2](\text{HSO}_4)_2$ (VII).

В этих комплексах (кроме III) атомы платины связаны атомами O и N *цис*-расположенных ацетамидатных групп по типу «голова к хвосту» или «голова к голове» с расстоянием Pt ... Pt в димерах = 2,880(2) и 2,778(1)Å в I, 3,018(1)Å в II, 2,987(1)Å в III, 2,908(2)Å в IV, 2,889(19)Å в V, 3,057(1)Å в VI, 3,202(1)Å в VII. В ацетамидате III один мостиковый $(\text{NHCOCH}_3)^-$ -лиганд координирует с двумя атомами Pt только одним атомом N. Междимерные расстояния 2,900(1) и 2,934(1)Å в I, 3,209(4)Å в IV, 3,167(2)Å в V.

Гидролизом *цис*-ацетонитрильных комплексов, полученных взаимодействием ацетонитрила с $[\text{PtEnCl}_2]$ и $[\text{PtbipyCl}_2]$ и с аква- и гидроксопроизводными этих диаминов получены смешанный биядерный ацетамидат $[\text{Pt}_2\text{En}_2(\mu\text{-NHCOCH}_3)(\mu\text{-OH})](\text{NO}_3)_2$ и моноядерный комплекс платины $[\text{Ptbipy}(\text{NHCOCH}_3)_2]$ с концевыми ацетамидатными лигандами. *Цис*-ацетамидаты Pt с концевыми $(\text{NHCOCH}_3)^-$ -группами являются исходными соединениями для получения гетероядерных ацетамидатов, которые используются в качестве катализаторов в органическом синтезе.

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ФТОРОКИСЛИТЕЛЯМИ
НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДА БРОМА**

Шагалов В.В., Гребенюк Е.В., Оствальд Р.В., Зюбанова В.И., Жерин И.И.
Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
shagalov@tpu.ru

Целью данной работы являлось исследование условий и характера взаимодействия раствора тетрафторобромата калия в трифториде брома, а также расплава тетрафторобромата калия с металлическим иридием.

Взаимодействие металлического иридия с тетрафтороброматом калия протекает с образованием гексафтороиридата(V) калия [1]:



Для данной реакции определялась степень превращения Ir для навесок массой до 0,5 г в зависимости от времени растворения τ . Эксперименты проводились в тефлоновом реакторе в изотермических условиях при 373; 388; 398 и 403 К и временем реагирования до 6 часов.

Применение растворов на основе BrF_3 ограничивается его температурой кипения, поэтому дальнейшие исследования процесса растворения иридия при более высоких температурах проводилось в расплаве только тетрафторобромата калия.

С этой целью вещества смешивались в массовом соотношении $\text{Ir}:\text{KBrF}_4 = 1:10$, и проводилось растворение в стеклоглеродном реакторе при температуре 673 К в атмосфере аргона.

По полученным результатам определены кинетические закономерности процесса растворения Ir в растворе $\text{KBrF}_4\text{--BrF}_3$ в температурном интервале 373...403 К. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является химическая реакция – кажущаяся энергия активации процесса составляет 107 кДж/моль. Растворение иридия в расплаве KBrF_4 при 673 К происходит со значительно меньшей скоростью, чем скорость, рассчитанная из экстраполяционных данных по растворению в растворе $\text{KBrF}_4\text{--BrF}_3$. Это различие может указывать на изменение механизма реакции при изменении фторирующего агента от смеси трифторида брома с тетрафтороброматом калия на расплав тетрафторобромата калия.

1. Mitkin V.N. Fluorination of Iridium Metal and its Application Possibilities in the Synthesis, Analysis and Recovery Technology for Secondary Raw Materials // Iridium: Proc. of Intern. Symp. TMS-2000.– P. 377–390.

Секция 1

Химия соединений платиновых металлов и золота

Стендовые доклады

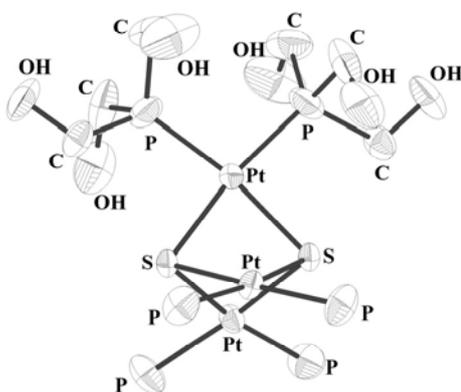
СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ТРЕХЪЯДЕРНОГО ФОСФИНОВОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ $[Pt_3S_2(P(CH_2OH)_3)_6](PF_6)_2$

Анюшин А.В., Соколов М.Н., Вировец А.В., Федин В.П.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
anjushin@yandex.ru*

Кластерные и полиядерные комплексные соединения являются важными классами неорганических соединений, как с теоретической, так и с практической точек зрения. Наличие флуоресцентных, окислительно-восстановительных и других свойств позволяет найти применение подобным соединениям в различных областях прикладной деятельности, включая создание новых аналитических и диагностических агентов, искусственных рецепторов, для синтеза дендримеров и др. Однако низкая растворимость полиядерных комплексов в водных средах или их гидрофобность является одной из серьезных проблем для практического применения последних. Это во многом связано с тем, что в большинстве случаев полиядерные комплексы координированы гидрофобными органическими лигандами.

В настоящей работе представлен синтез и структура водорастворимого трехъядерного комплекса $[Pt_3S_2\{P(CH_2OH)_3\}_6](PF_6)_2$ (**1**), полученного реакцией $[Pt\{P(CH_2OH)_3\}Cl_2]$ с H_2S в этаноле.



Соединение изучено методами ИК-спектроскопии, ЯМР, РСТА, элементным анализом. Длина связи Pt-S составляет 2,359 Å, Pt-P – 2,260 Å, что согласуется с характерными длинами для соответствующих связей. Расстояние Pt...Pt составляет 3,154 Å, что свидетельствует об отсутствии связывания Pt-Pt.

В спектре ЯМР на ^{31}P наблюдается единственный сигнал – триплет $\delta = 2,77$ м.д., $^1J_{P-Pt} = 1526$ Гц (25°C, D_2O), что полностью соответствует данным рентгеноструктурного анализа.

Получен также никелевый аналог комплекса (**1**).

Работа поддержана грантом РФФИ 09-03-00413.

СТРОЕНИЕ ЛЕТУЧИХ β -КЕТОИМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)

Байдина И.А., Жаркова Г.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
baidina@niic.nsc.ru*

Комплексы Pd(II) представляют большой интерес как перспективные компоненты многих каталитических систем. Кроме того летучие β -дикетонаты и β -кетоиминаты палладия(II) молекулярного типа, обладающие заметным давлением пара при относительно невысоких температурах, являются прекурсорами для получения палладиевых пленочных покрытий методом осаждения из газовой фазы (MOCVD). В отличие от β -дикетонатов Pd(II), которые достаточно хорошо исследованы и описаны, комплексы палладия на основе енаминокетонов изучены в меньшей степени.

В данной работе проведено рентгеноструктурное исследование β -кетоиминатных комплексов Pd(II) общей формулы: $\text{Pd}(\text{R}^1\text{-C}(\text{N-R}^3)\text{-CH-C}(\text{O})\text{-R}^2)_2$, где $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$, $\text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}_3$ в различной комбинации. Впервые для синтеза летучих комплексов Pd(II) использовались стерически затрудненные метокси- β -кетоимины – $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)\text{-C}(\text{NH})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)\text{-C}(\text{NH})\text{-CH}_2\text{-C}(\text{O})\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$

Кристаллы всех исследованных соединений относятся к молекулярному типу. Центральный атом металла имеет слабо искаженную квадратную координацию с двумя атомами кислорода и двумя атомами азота лиганда. Почти все комплексы имеют *транс*-строение. Расстояния M-O(N) находятся в узком интервале 1,971—2,084 Å, хелатные углы OMN - 90,4 - 93,0°. В метокси-кетоиминатах реализуется внутримолекулярная водородная связь, способствующая уплощению молекулы комплекса. Проанализированы способы упаковки комплексов и межмолекулярные взаимодействия в кристаллах. В структурах молекулы упакованы в слои, на внешние поверхности которых выходят концевые атомы водорода и фтора заместителей. Расстояния Pd...Pd в структурах 5.052 – 9.890 Å. Для комплекса с метил-замещенным кетомином выделены и охарактеризованы две модификации. Проведен сравнительный кристаллохимический анализ изученных нами кетоиминатов Cu(II), Ni(II) и Pd(II).

ОКСОКОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II), СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

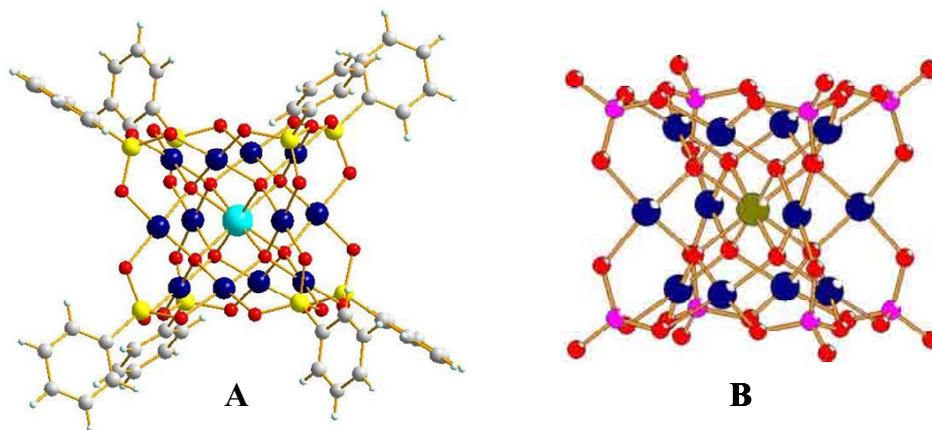
¹Барсукова М.С., ^{1,2}Изарова Н.В., ¹Кортц У.

¹*Jacobs University, Bremen, Germany;*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
nv_izarova@yahoo.co.uk

Полиоксометаллаты представляют собой обширный класс полиядерных металл-оксокомплексов обычно образованных такими элементами как молибден, вольфрам, ванадий, ниобий, тантал в самой высокой степени окисления или смесью этих элементов. Благодаря уникальному сочетанию окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств данные соединения находят все более широкое практическое применение в различных областях науки и техники, в частности в катализе, аналитической химии, медицине, производстве красителей и др.¹

Недавно группой профессора У. Кортца был разработан новый простой метод получения оксокомплексов благородных металлов из водной среды, используя который был получен первый полиоксопалладат $[\text{Pd}^{\text{II}}_{13}\text{As}_8^{\text{V}}\text{O}_{34}(\text{OH})_6]^{8-}$,² а позднее и другие представители данного семейства ($[\text{Pd}_{13}(\text{PhAs})_8\text{O}_{32}]^{6-}$; $[\text{Pd}_{13}\text{Se}_8\text{O}_{32}]^{6-}$; $[\text{Pd}_{15}\text{P}_{10}\text{O}_{50}]^{20-}$; $[\text{XPd}_{12}(\text{PhAs})_8\text{O}_{32}]^{5-}$, где X = Y, Pr – Lu).



В настоящей работе мы представляем две серии новых производных $\{\text{XPd}_{12}\text{L}_8\}$, где в первом случае (A) $\text{L} = (\text{PhAs})^{4+}$ и $\text{X} = \text{Sc}^{\text{III}}, \text{V}^{\text{III}}, \text{Cr}^{\text{III}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}$, а во втором (B) – $\text{L} = \text{P}^{\text{V}}$ и $\text{X} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Co}^{\text{II}}$. Данные вещества были получены в виде гидратированных натриевых солей и охарактеризованы с помощью монокристаллического рентгеноструктурного анализа, методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

1. M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; Springer-Verlag: Berlin, **1983**.

2. E.V. Chubarova, M.H. Dickman, B. Keita, L. Nadjo, F. Miserque, M. Mifsud, I.W.C.E. Arends, U. Kortz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9542.

M. Barsukova, N.V. Izarova, R. Ngo Biboum, B. Keita, L. Nadjo, V. Ramachandran, N.S. Dalal, N.S. Antonova, J.J. Carbó, J.M. Poblet, U. Kortz, submitted.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ И $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Ru}(\text{CO})(\text{SnCl}_3)_5]$ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

Боднарь Н.М., Волчкова Е.В., Кравченко В.В., Буслева Т.М.
*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия
bodnarnm@mail.ru*

Двойные комплексные соли (ДКС), содержащие в составе катиона и аниона платиновые металлы, являются соединениями-предшественниками для получения современных функциональных материалов. Методика синтеза ДКС основана, как правило, на смешении водных растворов, содержащих соответствующие комплексные катионы и анионы.

Взаимодействием растворов $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в воде и $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Ru}(\text{CO})(\text{SnCl}_3)_5]$ в ДМФА нами получено вещество ярко-желтого цвета. Соединение идентифицировано методами электронной и ИК спектроскопии, термогравиметрии, состав его подтвержден данными элементного анализа. Ir в выделенном продукте не обнаружен. В ИК спектре соединения присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул H_2O (3430 см^{-1} и 1647 см^{-1}) и координированной к рутению CO-группы (1965 и 561 см^{-1} , соответственно), а также колебаний связей Ru–Cl (324 см^{-1}) и Ru–Sn (213 см^{-1}). Отмечено, что в ИК спектре наблюдаются полосы, характерные для ДМФА, в частности, $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1674 см^{-1} ; в то же время колебания координированных молекул NH_3 и связей Ir–Cl и Ir–N не наблюдаются. Установлено, что ЭСП растворов полученного соединения и исходного комплекса Ru(II) идентичны. Вероятно, взаимодействие исходных солей в растворе, содержащем воду и ДМФА, сопровождается процессом сольватации с получением комплекса состава $\{\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{ДМФА}\}_3[\text{Ru}(\text{CO})(\text{SnCl}_3)_5]$, а не образованием ДКС.

Термическое разложение соединения в атмосфере H_2 приводит к образованию при $t = 500 - 550^\circ\text{C}$ двух фаз – интерметаллида состава Ru_3Sn_7 и металлического олова. Термолиз на воздухе сопровождается хорошо выраженным экзоэффектом с максимумом при 370°C , связанным с разрушением катионной части комплекса (отщеплением и удалением молекул воды и трех молекул ДМФА: получено – 18.5%, рассчитано – 18.02%). Эндоэффект с максимумом при 402°C , по всей вероятности, отвечает разрушению анионной части комплекса и окислению металлов. По данным РФА, конечный продукт разложения представляет собой двухфазную смесь порошков RuO_2 и SnO_2 .

С учетом литературных данных о применении оксидных катализаторов при изготовлении стандартных промышленных электродов для водородной энергетики можно рекомендовать смесь порошков оксидов RuO_2 и SnO_2 для опробования в указанных целях.

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ Pd(II) С ЦИСТИНОМ

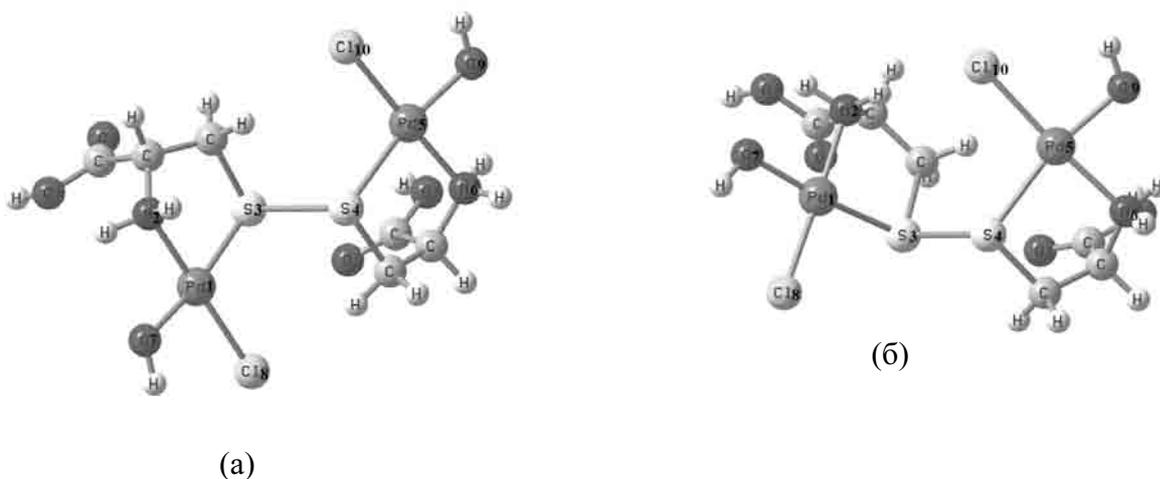
Бондаренко А.В., Гловатская Е.В.

Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара,
Днепропетровск, Украина
ann@gts.dp.ua

Интерес к биокоординационной химии платиновых металлов не ослабевает с момента открытия противоопухолевой активности цис-дихлордиаминплатины. В связи с накоплением техногенных элементов, при радиационном загрязнении, и, как следствие, увеличением онкологических заболеваний, остается актуальной разработка новых более активных и менее токсичных препаратов на основе платины и палладия. Комплексы платиновых металлов с аминокислотами вызывают наибольший интерес. Потенциальная денатантность аминокислот увеличивается при наличии в составе атома серы. Цистин в реакциях с платиновыми металлами способен образовывать комплексы не только в щелочной, но и в кислой среде. Исследования показали, что при различных молярных соотношениях Pd:цистин образуется одно и то же соединение состава

$[Pd_2(HCys-CysH)(OH)_2Cl_2]$. По данным ИК-спектроскопии в комплексе карбоксильная группа протонирована и некоординирована. Этот вывод подтверждается и результатами рН-метрических измерений - комплекс титруется как двухосновная кислота. Показано, что центрами координации цистина в комплексе являются два атома серы и две аминокетильные группы. Остальные места в координационном узле каждого атома палладия биядерного комплекса занимают хлорид- и гидроксид- ионы.

Рассчитаны геометрические параметры координационного узла и величины полной энергии. Расчет выполнялся в приближении B3LYP/LANL2DZ с помощью программы GAMESS. Биядерный комплекс может существовать в виде транс(а)- и цис(б)-изомеров.



**ВЗАИМОСВЯЗЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ
И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОНИЛГИДРИДНЫХ КЛАСТЕРОВ ОСМИЯ**

¹Бурмакина Г.В., ²Максаков В.А., ^{1,3}Рубайло А.И.

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

Электрохимическими методами изучены окислительно-восстановительные (О-В) свойства ряда трехъядерных карбонилгидридных кластеров осмия $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-Q})(\text{CO})_9\text{L}$ [L = CO, Q = OH (**1**); L = PPh₃, Q = OH (**2**); L = CO, Q = OPh (**3**), NC₅H₄ (**4**), O₂CC(O)OC₂H₅ (**5**), O₂CCF₃ (**6**)] в ацетонитриле на ртутном капельном и платиновом электродах.

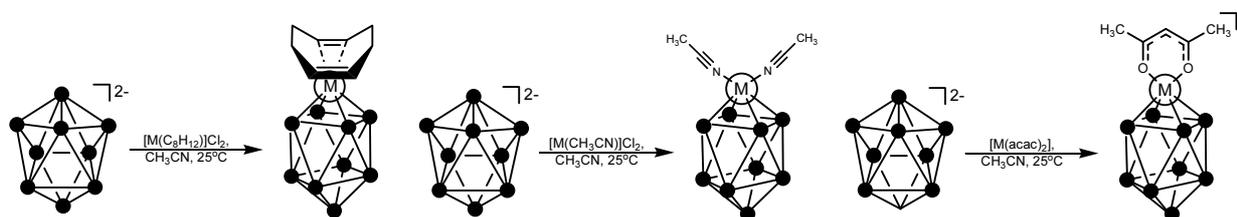
Установлена взаимосвязь О-В и кислотно-основных (К-О) свойств этих комплексов. Показано, что кластеры $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_{10}$ (**1**) и $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OH})(\text{CO})_9\text{PPh}_3$ (**2**), являющиеся довольно сильными ОН-кислотами, восстанавливаются в две необратимые одноэлектронные стадии. Замещение мостиковой ОН-группы в **1** на неспособную диссоциировать группу OPh с образованием $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-OPh})(\text{CO})_{10}$ (**3**) приводит к обратимости процесса одноэлектронного восстановления кластера **3**. Замещение мостиковой ОН-группы в кластере **1** на хелатные лиганды NC₅H₄, O₂CC(O)C₂H₅ и O₂CCF₃ приводит к обратимости процесса присоединения двух электронов к кластерам **4-6**. Следовательно, необратимость процесса переноса электрона кластеров **1** и **2** связана с наличием подвижного атома Н в мостиковой ОН-группе. Полученные результаты подтверждаются изучением электрохимического поведения этих кластеров в присутствии кислот и оснований. Так, при добавлении NEt₃ – более сильного основания, чем MeCN, - к раствору кластера **1** в MeCN электрохимически фиксируются те же типы реакций, которые найдены химическим путем: типичное брэнстедовское К-О взаимодействие кластера **1** с NEt₃ за счет водородной связи (устанавливается конкурирующее равновесие между комплексами кластера с MeCN и NEt₃). В кластере $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{H})(\text{NCMe})(\text{CO})_{10}$ происходит замещение слабо связанного лиганда MeCN на NEt₃ группу с образованием $(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{H})(\text{NEt}_3)(\text{CO})_{10}$. Замещение Н в ОН-группе кластера **1** на фенил с образованием кластера **3** или замена группы ОН на хелатные лиганды NC₅H₄, O₂CC(O)C₂H₅ и O₂CCF₃ лишает их К-О свойств при сохранении основных структурных параметров. В соответствии с этим кластеры **3-6** не имеют подвижного атома водорода и не образуют комплексов с MeCN и NEt₃, а для них наблюдаются обратимые стадии восстановления. В присутствии слабых кислот (фенола, уксусной кислоты) одноэлектронная стадия восстановления кластеров **1** и **2** осложняется последующей химической реакцией протонирования.

**РЕАКЦИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ
В КЛОЗО-НОНАБОРАТНОМ АНИОНЕ $[B_9H_9]^{2-}$
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КОМПЛЕКСАМИ
ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II)**

^{1,2}Быков А.Ю., ^{1,2}Акимов С.С., ¹Разгоняева Г.А., ^{1,2}Жижин К.Ю., ^{1,2}Кузнецов Н.Т.
¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
²Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия
f.bosini@gmail.com

Для высших полиэдрических бороводородов и ряда карборанов характерны реакции полиэдрического расширения при взаимодействии с различными металлами, в результате которых образуются металлaborаны.

В данной работе исследовались процессы, протекающие при взаимодействии $[B_9H_9]^{2-}$ с комплексами платины (II) и палладия (II). Было показано, что данные реакции приводят к образованию металлaborанов с полиэдрическим остовом $[MB_9H_9]$, в которых к атому металла координированы различные лиганды, причем наиболее устойчивыми оказались продукты, в которых лиганд обладает либо хелатирующим эффектом, либо дополнительным π -связыванием.



В спектрах ЯМР ^{11}B полученных соединений присутствуют три синглета (1:4:4) в слабом поле (99 м.д., 48 м.д. и 5 м.д. для соединения $[PdB_9H_9(COD)]$), которые расщепляются в дублеты в отсутствие широкополосного подавления ССВ. Такая картина указывает на образование изомера с апикальным положением атома металла. Образование десятивершинных металлaborанов подтверждается и ИК спектрами, в которых по сравнению с исходным анионом $[B_9H_9]^{2-}$ исчезает диффузный характер расщепления полосы поглощения валентных колебаний связи В-Н, что связано с образованием более структурно жестких кластеров с полиэдрическим остовом $[MB_9H_9]$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 03-08-01008 и МД-436.2009.3.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Au–Pd–Sn ПРИ 800 И 500 °С

¹Васекин В.В., ²Кузнецов В.Н., ²Кабанова Е.Г., ²Степанова М.А., ²Татаркина А.Л.

¹ОАО «НПК Суперметалл»

²Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Kabanova@general.chem.msu.ru

Сплавы золота с палладием, легированные оловом, находят применение в стоматологической практике. Однако результаты практического использования этих сплавов позволяют предполагать, что взаимодействия этих компонентов в тройной системе носят достаточно сложный характер. Поэтому в настоящей работе изучалась область диаграммы состояния системы Au–Pd–Sn, прилегающая к двойной системе Au–Pd.

Образцы для исследования готовили методом электродуговой плавки и отжигали при температурах 800 и 500°С в течение 720 и 1200 ч соответственно. Полученные сплавы изучали с помощью микроструктурного, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового методов анализа.

Оказалось, что введение золота приводит к уменьшению растворимости олова в палладии. При температуре 800°С и содержании золота 50 ат. % в твердом растворе с ГЦК структурой растворяется менее 5 ат.% олова. Параметры кристаллической ячейки твердого раствора при этом закономерно увеличиваются. Обнаружено существование тройной фазы, находящейся в равновесии с ГЦК-твердым раствором. Содержание олова в этой фазе 16-18 ат.%, что соответствует составу (Pd,Au)₅Sn. Протяженность области гомогенности этой фазы невелика: от 5 до ~12 ат.% золота.

Упорядоченная фаза Pd₃Sn со структурой Cu₃Au проникает в тройную систему более чем на 30 ат.% золота. Однако область существования этой фазы направлена не по изоконцентрате 25 ат.% олова. С увеличением содержания золота концентрация олова в соединении Pd₃Sn уменьшается. Так при 30 ат. % золота оно содержит лишь 18 ат. % олова. Это может быть связано с тем, что золото замещает как палладий, так и олово. Параметр кристаллической ячейки фазы Pd₃Sn при увеличении содержания золота растёт. Фаза Pd₂Sn проникает в тройную систему до 9 ат. % Au. Растворимость золота в фазе γ-Pd₂Sn значительно выше и ее область гомогенности направлена к соединению AuSn.

При температуре 500°С характер фазовых взаимодействий принципиально не меняется, однако растворимость третьего компонента в двойных фазах уменьшается. Область гомогенности фазы Pd₃Sn снижается до 11 ат. % золота, растворимость золота в фазе γ-Pd₂Sn составляет 6 ат. %.

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ РОДИЯ(III) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

^{1,2}Васильченко Д.Б., ^{1,2}Венедиктов А.Б., ^{1,2}Коренев С.В.,
^{1,2}Плюснин П.Е., ^{1,2}Филатов Е.Ю.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
scrubber@gmail.com

Метод получения металлических материалов, содержащих платиновые металлы (ПМ) и благородные компоненты путем термолиза соединений-предшественников получил в настоящее время широкое распространение. Изучение продуктов термолиза таких типов предшественников, как двойные комплексные соли, биядерные карбоксилаты, соли комплексных катионов ПМ с оксометаллатными анионами обнаружило возможность контролируемого получения би- и полиметаллических порошков, включающих ПМ и благородных металлы, и имеющих заданный состав. Кроме того, в ряде случаев успешно осуществлено управление морфологией биметаллических частиц и разработаны методики получения таких частиц (в том числе и на различных носителях) с размером от единиц до нескольких десятков нанометров.

В данной работе были изучены комплексные соли родия(III) с гетероциклическими лигандами – производными пиридина, – в качестве предшественников биметаллических соединений родия с рением, марганцем, медью и серебром. Для получения соответствующих материалов соли-предшественники подвергались термическому разложению в различной газовой атмосфере (H₂, He, O₂). Фазовый состав и размеры частиц образующихся биметаллических продуктов представлены ниже в таблице.

Соединение- предшественник	T _{конечная} / атмосфера	Продукт термолиза	Размер частиц
[RhL ₄ Cl ₂]ReO ₄ ·nH ₂ O	700°C / He или H ₂	Rh _{0,5} Re _{0,5}	40-50 нм
[RhL ₄ Cl ₂]MnO ₄	650°C / He	Rh _x Mn _{1-x} + C	3-10 нм
Cu ₂ [Rh(i-Nic) ₄ Cl ₂]OH·3H ₂ O	750 / He или H ₂	Cu _{0,12} Rh _{0,88} + Cu _{0,80} Rh _{0,20}	15-30 нм

Исследования выполнялись при финансовой поддержке Государственных контрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П960 20.08.09 выполняемых в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 г.г.

**СТРОЕНИЕ, ИК И ЯМР СПЕКТРЫ
ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ, ПАЛЛАДИЙ, РЕНИЙ И ЖЕЛЕЗО**

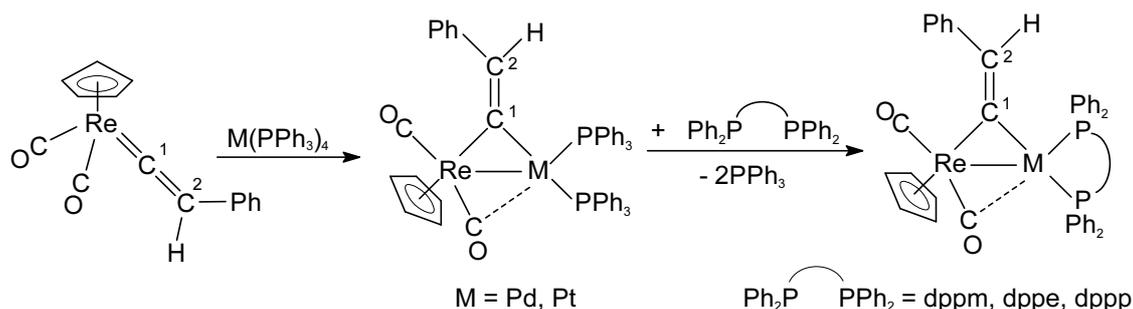
¹Верпекин В.В., ¹Чудин О.С., ²Васильев А.Д., ¹Соколенко В.А.,
¹Павленко Н.И., ¹Рубайло А.И., ¹Антонова А.Б.

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
verpekinvv@gmail.com

²Институт физики СО РАН, Красноярск, Россия

Гетерометаллические комплексы переходных металлов, содержащие мостиковые винилиденовые лиганды $\mu\text{-C}=\text{CRR}'$ (R и R' = H, алкил, арил и др.), перспективны для получения катализаторов, гетерометаллических кластеров и новых полиметаллических материалов [1].

Нами синтезирована серия ранее неизвестных μ -винилиденовых комплексов $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{ReM}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{L})$ (M = Pd, Pt; L = $(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$). Изучено влияние природы атомов M и их лигандного окружения на структурные и спектроскопические характеристики комплексов.



Биядерные комплексы со связями Re-Pt и Re-Pd служат строительными блоками для синтеза гетерометаллических кластеров. При взаимодействии $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{PPh}_3)_2$ [2] с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ получен μ_3 -винилиденовый кластер $\text{CrReFePt}(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$, содержащий триметаллический остов в виде цепи Re-Fe-Pt [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 18.18) и РФФИ (грант № 09-03-90745-моб_ст.).

[1] A.B. Antonova. Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1521-1560.

[2] А.Б. Антонова, О.С. Чудин, Н.И. Павленко, В.А. Соколенко, А.И. Рубайло, А.Д. Васильев, В.В. Верпекин, О.В. Семейкин. Изв. АН. Сер. хим. (2009) 933-940.

[3] A.B. Antonova, O.S. Chudin, A.D. Vasiliev, N.I. Pavlenko, W.A. Sokolenko, A.I. Rubaylo, O.V. Semeikin. J. Organomet. Chem. 694 (2009) 127-130.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИХЛОРОДИАММИНОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

^{1,2}Воробьев В.А., ^{1,2}Емельянов В.А., ¹Алфёрова Н.И., ¹Байдина И.А.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
io19902005@yandex.ru

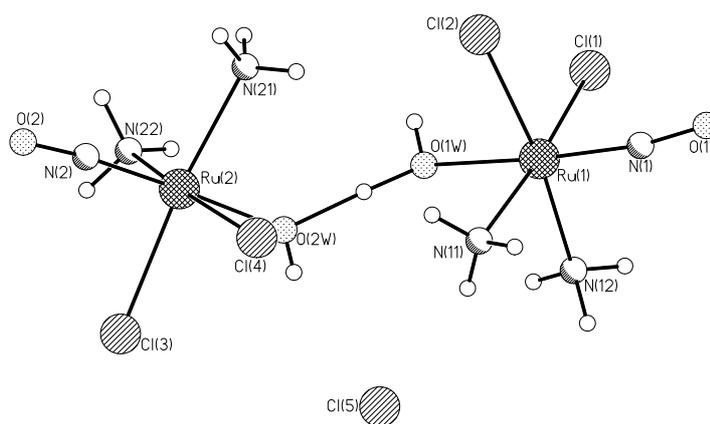
Возрождение интереса к нитрозоамминокомплексам рутения связано с открывшимися в последние годы широкими перспективами получения и применения медицинских препаратов на их основе, а также с использованием этих комплексов в качестве прекурсоров полифункциональных фотомагнитных материалов и нанопорошков металлических сплавов.

Целью настоящей работы являлись синтез и исследование изомерных аквадиамминокомплексов нитрозорутения, для которых в литературе приведены только структурные данные, полученные с незначительного количества монокристаллов.

Комплекс транс-[RuNO(NH₃)₂Cl₂(H₂O)]Cl*2H₂O получен нами растворением ос-[RuNO(NH₃)₂Cl₃] в воде при повышенной температуре, упариванием полученного раствора до минимального объема и последующим осаждением ацетоном. Выход 40-60%.

Соединение идентифицировано методами ИК-спектроскопии и РФА. Его точный состав (несколько отличающийся от литературных данных) установлен методами элементного анализа, ТГА и потенциометрии. Комплексная частица в водном растворе проявляет свойства слабой кислоты, константа кислотности которой составляет величину $(8,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}$ (P = 0,95, 7 определений, 20 °C, 1 М KNO₃).

В ходе разработки метода синтеза цис-изомера аквадиамминокомплекса были получены монокристаллы соединения (см. рис.), половина комплексных частиц в котором содержат депротонированную молекулу H₂O, образующую короткую водородную связь с молекулой воды соседнего комплекса.



Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П280 от 23.07.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.».

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНОВЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАЛИКС[4]ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНОМ

Галанцева М.В., Крылова Е.А., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М.
*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия*
qik@yandex.ru

Выявлена возможность взаимодействия платиновых и обычно сопутствующим им в технологических растворах сложного состава цветных металлов с 1,3,7,9,13,15,19,21-октаазапентацикло[17.5.1.13,21.17,1319,15]октакозаном, который представляет собой растворимый в воде продукт конденсации параформальдегида и диамина и является, с одной стороны, представителем класса адамантанов, с другой – каликсаренов (каликс[4]гексагидропиримидин). Согласно данным РСА, внутри этой молекулы образуется макроцикл из повторяющихся аминальных звеньев CH_2N . Стабильность макроцикла обеспечивается наличием гексагидропиримидиновых циклов. Подобные вещества обладают способностью образовывать комплексы «гость–хозяин».

Установлено, что в зависимости от концентрации HCl и металла в растворе и соотношения реагентов выбранные ионы ведут себя по-разному при смешении водных кислых растворов исходных соединений и растворов органического реагента. Комплексообразования Rh(III) , Pt(II) и (IV) , а также Ni(II) не наблюдается. В случае Cu(II) , Co(II) и Fe(III) происходит выпадение осадка основных солей – в случае меди, например, в осадок переходит основная соль состава $3\text{Cu(OH)}_2 \cdot 2\text{CuCl}_2$. Замечено, что предварительная выдержка водного раствора реагента позволяет увеличить степень осаждения меди от 80.4 % до 95%.

Показано, что при мольном отношении $\text{Pd} : \text{реагент} = 1$ и pH водного раствора, равном 2, степень осаждения ценного компонента на уровне 72%. С повышением концентрации кислоты до 0.1 М степень извлечения Pd в твердую фазу возрастает до 90%, и осадок образуется сразу при сливании растворов.

В ЭСП маточного раствора присутствует полоса поглощения с максимумом при 345 нм, что свидетельствует об образовании комплекса палладия(II) с исследуемым реагентом – осадителем.

Синтезированы модельные комплексы палладия с гексаметилентетрамином, простейшим представителем класса адамантанов, свидетельствующие о том, что, согласно спектральным данным, во всех выделенных соединениях он ведет себя как монодентатный лиганд.

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Pt(II) С L-ЦИСТИНОМ

Головнёв Н.Н., Петров А.И., Лешок А.А., Мулагалеев Р.Ф.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
sfupetrov@yandex.ru

Образование комплекса цисплатина с L-цистином (H_2CysS) при физиологических условиях установлено вольтамперометрическим методом, предположено, что в нем Pt(II) связана с дисульфидным S-S звеном лиганда [1]. Термодинамические и кинетические данные о взаимодействии комплексов Pt(II) с H_2CysS в литературе отсутствуют.

Спектрофотометрическим методом при 298 К изучено равновесие образования моноцистинового комплекса Pt(II) в солянокислых растворах с концентрацией от 0.05 до 1 М. Введение H_2CysS в солянокислые растворы K_2PtCl_4 приводило к неаддитивным спектральным изменениям в области 240-350 нм, которые со временем нарастали. Время установления равновесия увеличивалось с ростом $[Cl^-]$ от 0.05 до 1 М с 1 до 7 суток. Определение условной константы устойчивости (β_1') проводили при молярном соотношении $PdCl_4^{2-} : H_2CysS \geq 4$. Растворы хранили в темноте. Показано, что за время достижения равновесия в системе $[PtCl_4]^{2-} - CysS$ не происходит заметного окисления Pt(II) до Pt(IV).

В отличие от Pd(II) [2], для Pt(II) влияние концентрации хлорид-ионов на устойчивость комплекса носит более сложный характер. По-видимому, это связано с сосуществованием в растворе двух химических форм с разной комплексообразующей способностью – $[PtCl_3(H_2O)]^-$ и $[PtCl_4]^{2-}$, равновесие между которыми определяется $[Cl^-]$. Спектральные изменения интерпретированы в предположении образования одного и того же комплекса $[Pt(H_4CysS)Cl_3]^+$. Постоянство (β_1') при разных кислотностях раствора указывает на координацию лиганда через дисульфидную группу. Это согласуется с данными работы [1] и нашими предыдущими результатами по образованию $[Pd(H_4CysS)Cl_3]^+$ [2].

По сравнению с палладием, платина(II) образует менее устойчивый комплекс с цистином. Селективность взаимодействия H_2CysS с этими металлами при их совместном присутствии определяется временем протекания реакции и $[Cl^-]$. Например, для сравнения при $[Cl^-] = 0.25M$ константа устойчивости монокомплекса Pd(II) в 4 раза, а скорость реакции комплексообразования на 4-5 порядков выше, чем для Pt(II),

1. Sakir S., Bicer E., Cakir O. *Electrochem. Commun.* 2000. V.2. P.586-590.
2. Головнев Н.Н., Лешок А.А., Новикова Г.В. *Журн. неорган. химии.* 2010.Т.55. №2. С.329.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[PdCl_4]^{2-}$ С ФОРМАМИДИНДИСУЛЬФИДОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Головнёв Н.Н., Лешок А.А., Петров А.И.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
neilparker@mail.ru

В химии и технологии металлов платиновой группы (МПГ) большой интерес представляет поиск новых эффективных реагентов для переработки их солянокислых технологических растворов. Важным этапом этого поиска является изучение комплексообразования ионов МПГ с потенциальными лигандами в растворах, что позволяет судить об их относительной селективности. Критерием для сравнения в первом приближении можно считать константы устойчивости монокомплексов, определенные при одинаковых условиях.

Ранее нами было показано, что палладий (II) образует достаточно устойчивый комплекс с L-цистином в солянокислых растворах. L-цистин - представитель группы лигандов с функциональным фрагментом C-S-S-C. В кислых растворах ($[H^+] > 0.1M$), по данным спектрофотометрии, он не образует комплексов с такими «мягкими» или «промежуточными» кислотами Льюиса как Cd(II), Bi(III), In(III) и т.п. Подобное поведение позволяет предположить высокую селективность лигандов с C-S-S-C группировкой к МПГ, например к палладию, в солянокислых растворах.

Можно ожидать, что катион формамидиндисульфида $[(NH_2)_2CSSC(NH_2)_2]^{2+}$ (FDS), также содержащий C-S-S-C группу, будет селективен к палладию в солянокислых растворах. О возможной избирательности FDS к МПГ говорит и тот факт, что FDS и его N-замещённые производные до сих пор используются в потенциометрических исследованиях комплексообразования тиомочевины и её N-замещённых (метод лиганд-окисленная форма лиганда).

Нами изучено взаимодействие $[PdCl_4]^{2-}$ с формамидиндисульфидом в солянокислых растворах. В УФ-спектрах растворов $[PdCl_4]^{2-}$ с FDS в течение нескольких часов появлялась полоса переноса заряда с максимумом при 303 нм, свидетельствующая о комплексообразовании. Из-за неблагоприятных спектральных характеристик и малой устойчивости FDS при $[H^+] < 2M$ удалось определить только два значения условной константы устойчивости монокомплекса (β_1') в 1M HCl ($\lg\beta_1' = 3.91$) и 2M HCl ($\lg\beta_1' = 3.52$). Различие в β_1' лучше согласуется с составом комплекса $[PdCl_3FDS]$ и вытеснением FDS одного Cl⁻ при комплексообразовании. Монокомплекс Pd(II) с FDS более устойчив, чем с L-цистином, но меньшая устойчивость FDS ограничивает его применение.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С ДИАЛКИЛТИОФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Даминова Ш.Ш.

Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан

Тиофосфорсоединения играют важную роль в аналитической химии как устойчивые реагенты для высокочувствительных реакций, они селективны по отношению к ионам различных металлов. Эти соединения образуют нерастворимые в воде комплексы с большинством ионов металлов, которые хорошо экстрагируются соответствующими органическими растворителями с целью их определения и разделения. В связи с этим возникают вопросы, связанные с установлением состава, строения, физико-химических свойств и изучением таутомерных превращений в ряду тиофосфорных соединений. В работе синтезированы комплексные соединения Au(III) с дипропил-, диизобутил- и диизопентил-тиофосфорными кислотами. Синтез комплексов проводили по следующей методике:

[Au((C₃H₇O)₂POS)₃] образуется при добавлении по каплям раствора 0,354г (0,005 моля) лиганда в 10 мл воды к 0,17г H₂AuCl₄ (0,005 моля), растворенному в 10 мл воды при интенсивном перемешивании. После часового отстаивания образовавшийся желтый осадок отделяли от маточного раствора, промывали несколько раз водой. Осадок растворяли в горячем спирте и несколько раз отфильтровывали через плотный фильтр. Спиртовый фильтрат выпаривали на воздухе при комнатной температуре. Образовавшийся желтый комплекс сушили в вакуумном эксикаторе. T_{пл}=113-114⁰С. [Au((i-C₄H₉O)₂POS)₃] и [Au((i-C₅H₁₁O)₂POS)₃] синтезировали аналогично предыдущему при взаимодействии водных растворов H₂AuCl₄ и калиевой соли диизобутил- и диизопентилтиофосфорной кислоты, взятых в избытке. Температуры плавления 120-121⁰С и 134-135⁰С, соответственно.

По данным элементного анализа, рассчитан состав для комплексов золота с лигандами Au:L=1:3. Содержание золота в комплексах определяли атомно-абсорбционным методом. Все синтезированные комплексы хорошо растворяются в неполярных органических растворителях: бензоле, хлороформе, CCl₄, эфире, ацетоне. Они не растворимы в воде, в холодном спирте. ИК-спектры комплексов Au(III) с алкилтиофосфатами в целом идентичны. Как и следовало ожидать, координация лиганда существенно не сказывается на частотах P-O-C группы этих комплексов. Полосы валентного колебания группы νP=O в комплексах золота расщепляются на две составляющие и они становятся шире и менее интенсивными, чем полосы νP=O колебаний в соответствующих лигандах. Это объясняется тем, что образуется связь между кислородом тиофосфатной группы и ионом металла, а это, в свою очередь, приводит к понижению силовой постоянной связи P=O. Сущест-

венным образом меняется также полоса в области колебаний связи $\nu\text{P}=\text{S}$. Частоты валентных колебаний связи $\nu\text{P}=\text{S}$ смещены в комплексах на $65\text{-}70\text{см}^{-1}$. Анализ изменения характера ИК спектров и сравнение их с лигандами позволяет сделать вывод, что диалкилтиофосфатная группа координируется с золотом и по сере и по кислороду, при этом эти комплексы имеют мезомерное строение с более выраженным тионным характером.

В электронном спектре поглощения этанольного раствора комплекса $[\text{Au}((i\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{POS})_3]$ наблюдается одна слабая полоса при 315 нм, которая отнесена к запрещенному по спину переходу. Для электронных спектров Au(III) спектры переноса заряда обычно перекрывают d-d переходы, однако в спектре комплекса наблюдается интенсивная ППЗ при 270 нм, характерная для иона Au в степени окисления +3. В ПМР-спектре наблюдается слабополюное смещение триплетного сигнала OCH_2 -групп на 0,12-0,20 м.д. и расщепление его на два набора сигналов в мультиплет, что свидетельствует об неэквивалентности лигандов в составе комплекса. Мультиплет CH группы и дублет CH_3 -групп наблюдается при 1,93 и 0,90 м.д.

Дериватографическое исследование комплексов золота(III) с диалкилтиофосфорными кислотами показывает, что величина алкильного радикала сравнительно мало влияет на термическую стабильность комплексов. На процесс термического разложения существенное влияние оказывает наличие металла и состав координационных соединений. Начальными продуктами разложения комплексов являются органическая часть молекулы и H_2S . Природа других термоэффектов связана со ступенчатым разложением образующихся меркаптанов, моноиометафосфатов и сульфидов.

По совокупности спектральных данных для соединения может быть предложена димерная либо полимерная структура с мостиковыми молекулами лиганда.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II), Pt(II,IV) И Rh(III) С ТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

¹Даминова Ш.Ш., ²Шарипов Х.Т., ¹Пардаева Н.

¹Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан

²Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Спектральные характеристики связи фосфор-сера являются важными для структурной и аналитической химии тиофосфорных комплексов, которые находят разнообразное применение. В связи этим нами синтезированы комплексные соединения Pd(II), Pt(II,IV) и Rh(III) с дипропил-, диизобутил-, диизопентилтиофосфорными кислотами и методом ИК-спектроскопии изучены строения этих соединений.

Тиофосфорные комплексы получены обменными реакциями водных растворов солей металлов и щелочных солей диалкилтиофосфорных кислот. Реакция комплексообразования палладия с диалкилтиофосфорными кислотами (ДАТФК), в отличие от Pt и Rh протекает в обычных условиях без нагревания в широком интервале pH. Комплекс осаждается в виде оранжевого осадка состава $[Pd((C_nH_{2n+1}O)_2POS)_2]$. Платина и родий при комнатной температуре не взаимодействуют с ДАТФК, что связано с кинетической инертностью хлоридов металлов. Реакция комплексообразования этих металлов проходит лишь при нагревании смеси соли металла и лиганда.

С целью установления способов координации и строения синтезированных соединений нами были изучены ИК-спектры поглощения щелочных солей лигандов. В ИК-спектрах этих солей имеется ряд интенсивных полос, положение которых мало зависит от замены радикала и природы щелочных металлов. Сюда относятся полосы, связанные с присутствием группы P-O-R. Полосы в области $2960-2860\text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричному и симметричному колебанию CH_3 группы радикала. Колебания группировки P-O-R при атоме фосфора соответствуют полосы поглощения при $1460-1300\text{ см}^{-1}$, $1050-975\text{ см}^{-1}$, $940-820\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания P-O группы наблюдаются в области $780-800\text{ см}^{-1}$. Интенсивные полосы $\nu P=O$ в лигандах находятся в области $1130-1120\text{ см}^{-1}$. При растворении соли в воде эта полоса значительно уширяется, что подтверждает ее отнесение к P=O колебанию. Однако колебаниям связи $\nu P=S$ соответствует поглощение в области 650 см^{-1} с плечом 620 см^{-1} , которое трудно приписать чистой двойной связи P=S. Можно считать, что в обеих связях и P=O и P=S имеется выраженная двоясвязанность и распределение связей и зарядов в анионе соответствует мезомерному состоянию с распределением ионного заряда между атомами триады (P,O,S). Спектры щелочных солей лигандов значительно отличаются от спектров комплексов, что указывает на коренное отличие в природе связи с тиофосфорным фрагментом. Кроме того, при переходе от щелоч-

ных солей к комплексам наблюдается низкочастотный сдвиг полос $\nu(\text{P}=\text{S})$, обусловленный уменьшением кратности связи $\text{P}=\text{S}$ и свидетельствующий об образовании связи металл-серы. По анализу частот валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}=\text{S}$ можно составить суждение о преимущественной тиольной или тионной природе изучаемых комплексов.

ИК-спектры комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ с алкилтиофосфатами в целом идентичны. Как и следовало ожидать, координация лиганда существенно не сказывается на частотах $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ группы этих комплексов. Полосы валентного колебания группы $\nu\text{P}=\text{O}$ в комплексах палладия и родия расщепляются на две составляющие и они становятся шире и менее интенсивными, чем полосы $\nu\text{P}=\text{O}$ колебаний в соответствующих лигандах. Это объясняется тем, что образуется связь между кислородом тиофосфатной группы и ионом металла, а это, в свою очередь, приводит к понижению силовой постоянной связи $\text{P}=\text{O}$. Существенным образом меняется также полоса в области колебаний связей $\text{P}=\text{S}$. Частоты валентных колебаний связи $\nu\text{P}=\text{S}$ смещены в комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ на $40-70 \text{ см}^{-1}$ и наблюдается в комплексах $\text{Pd}(\text{II})$ от 575 до 618 см^{-1} , а в комплексах $\text{Rh}(\text{III})$ от 580 до 617 см^{-1} . Анализ изменения характера ИК-спектров и сравнение их с лигандами позволяет сделать вывод, что диалкилтиофосфатная группа координируется с $\text{Pd}(\text{II})$ и $\text{Rh}(\text{III})$ и по сере и по кислороду, при этом эти комплексы имеют мезомерное строение с более выраженным тионным характером.

При комплексообразовании $\text{Pt}(\text{II})$ с диалкилтиофосфатами частоты $\nu\text{P}=\text{O}$ колебаний увеличиваются на $25-15 \text{ см}^{-1}$ и наблюдаются в интервале $150-1140 \text{ см}^{-1}$, а полоса колебаний $\text{P}=\text{S}$ группы во всех комплексах $\text{Pt}(\text{II})$ смещена в низкочастотную область на $50-25 \text{ см}^{-1}$. Например, в $[\text{Pt}((i\text{-C}_4\text{P}_9\text{O})_2\text{POS})_2]$ полоса $\text{P}=\text{S}$ связи находится в области 622 см^{-1} , а в $[\text{Pt}((i\text{-C}_5\text{P}_{11}\text{O})_2\text{POS})_2]$ при 580 см^{-1} с плечом при 605 см^{-1} . В ИК-спектрах комплексных соединений $\text{Pt}(\text{IV})$ с ДАТФК тоже наблюдаются понижения частот валентных колебаний связи $\nu\text{P}=\text{S}$ на $15-30 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с некоординированными тиофосфатами и повышение частот валентных колебаний связи $\text{P}=\text{O}$ на $10-33 \text{ см}^{-1}$. Это показывает, что координация диалкилтиофосфата осуществляется через атом серы и кислорода. Интересно то, что в комплексах $\text{Pt}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ полосы валентных колебаний связей $\text{P}=\text{S}$ дублетны, что объясняется существованием двух поворотных изомеров. Таким образом, из ИК-спектроскопических данных следует предположить, что в комплексах органический лиганд координирован бидентатно через серу и кислород с образованием четырехчленного цикла и имеет мезомерное строение с распределением ионного заряда между атомами триады. В зависимости от природы металла распределение связей в фосфорном фрагменте может приближаться к тиольному ($\text{Pt}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{IV})$) или к тионному ($\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Rh}(\text{III})$).

ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАГАЛОГЕНООСМАТОВ(IV) КАЛИЯ В РАСТВОРАХ ДМСО

Доброхотова Е.В., Рудницкая О.В., Култышкина Е.К.
 Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
 orion379@mail.ru

Диметилсульфоксидные комплексы являются прекурсорами при синтезе сложных соединений редких платиновых металлов заданного состава и свойств. Они привлекают внимание своей каталитической и биологической активностью. Однако осмиевые соединения остаются пока малоизученными.

Спектрофотометрическим методом исследовано взаимодействие $K_2[OsX_6]$, где $X = Cl, Br$ ($C_{Os} = n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-2}$ моль/л) с ДМСО при 20-125 °С. Содержание химических форм осмия в условиях перекрывания их спектров определено методом математического разложения электронных спектров поглощения (ЭСП) на составляющие компоненты.

Установлено, что взаимодействие протекает с внедрением ДМСО во внутреннюю сферу комплексов и восстановлением осмия(IV) до осмия(III) и осмия(II) по схеме:



Следует отметить, что по такой же схеме происходит взаимодействие $K_2[RuBr_6]$ с ДМСО, причем образующиеся комплексы осмия и рутения имеют очень близкие по форме спектры.

Скорость взаимодействия зависит от природы галогена, температуры, концентрации осмия. При комнатной температуре скорость взаимодействия уменьшается с ростом концентрации осмия, при нагревании характер зависимости меняется. Через 1 год выдержки раствора $K_2[OsCl_6]$ ($C_{Os}=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при комнатной температуре остается ~70% осмия в форме $[OsCl_6]^{2-}$; при 125 °С на полное восстановление такого раствора требуется 7 ч. $K_2[OsBr_6]$ реагирует быстрее, полное восстановление до Os(II) происходит за 7 месяцев, а при 115 °С – за 40 мин ($C_{Os} = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Анализ спектров показал, что при комнатной температуре лимитирующей стадией является восстановление Os(III) до Os(II), а при нагревании скорости обеих стадий сопоставимы.

Введение в диметилсульфоксидные растворы $K_2[OsX_6]$ хлорида олова(II) ускоряет процесс, что особенно заметно при нагревании. При 115-125 °С восстановление $[OsCl_6]^{2-}$ до $cis-[OsCl_2(DMSO)_4]$ занимает не более 30 мин (Os:Sn=1:10).

При выдержке при комнатной температуре диметилсульфоксидных растворов $cis-[OsX_2(DMSO)_4]$, образующихся в процессе взаимодействия, приводит к медленной изомеризации и выделению в твердую фазу $trans-[OsX_2(DMSO)_4]$, $X = Cl, Br$.

ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ ^{1,2}Дребущак В.А., ^{1,2}Венедиктов А.Б., ^{1,2}Плюснин П.Е.,¹Васильченко Д.Б., ^{1,2}Задесенец А.В., ¹Семитут Е.Ю.¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

venedik@niic.nsc.ru

Гексагидроксоплатинат(IV) натрия является стартовым продуктом при синтезе нитрата Pt(IV), широко используемого для приготовления катализаторов. Реактив должен удовлетворять жестким требованиям, в частности, по содержаниям примесей (особенно Cl^- и Na^+) и стабильности растворов при хранении. Разработанная нами методика получения $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ отвечает регламенту чистоты для исходного вещества. Вопрос стабильности связан с его термодинамическими свойствами.

Программа работ в данном направлении включала прежде всего изучение термических свойств $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в атмосфере аргона. Исследования проводились на нескольких образцах $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$, синтезированных в разное время специально для проверки воспроизводимости свойств препаратов. Гомогенность и чистота образцов проверялась на порошковом рентгеновском дифрактометре. Потеря массы образцом при нагревании начинается при температурах порядка 200 °С. Общий вид зависимости скорости потери массы от температуры свидетельствует о многостадийности процесса термического разложения $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$. В начале процесса наблюдается картина активационного механизма, приводящая к интенсивной потере массы при температурах 320 — 350 °С. Окончание термического разложения носит явные признаки диффузионных процессов в образце. Картина тепловых процессов при термическом разложении $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ в целом совпадает с картиной потери массы. Это означает, что никаких промежуточных реакций заметной интенсивности в образце не происходит.

По данным РФА продукт термического разложения при температуре 560-600 °С рентгеноаморфен. Однако при нагреве до 800 °С продукты термолиза дают четкую картину наличия трех кристаллических фаз: металлической платины, α - и β -модификаций Na_2PtO_3 . Проведена трактовка полученных данных и оценена возможность определения термодинамической устойчивости $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке Государственного контракта № П960 от 20.08.09 выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г.г. и Междисциплинарного проекта СО РАН № 112.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАРОВ КОМПЛЕКСА ДИМЕТИЛЗОЛОТА
С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ ((СН₃)₂АuS₂CN(C₂H₅)₂)
НА НАГРЕТОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Крисюк В.В., Тургамбаева А.Е.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
tae@niic.nsc.ru

Исследование термического поведения паров комплекса диметилзолота с диэтилдитиокарбаматом ((СН₃)₂АuS₂CN(C₂H₅)₂) на нагретой поверхности было проведено масс-спектрометрическим методом. В используемой методике соединение находилось в стеклянной ампуле при постоянной температуре (90°С) в условиях динамического вакуума. Пары соединения поступали через эффузионное отверстие в реактор, который нагревался от 105 до 300°С со скоростью 5°/мин.

Описан масс-спектр соединения, проведено его сравнение с летучими бета-дикетонатными комплексами диметилзолота и с дитиокарбаматами других металлов.

Установлено, что вещество обладает относительно хорошей летучестью и является достаточно термически устойчивым, т.е. выдерживает несколько циклов нагревания и охлаждения без изменения свойств. Исследованное соединение начинает разлагаться при температуре выше 210°С, для него характерен узкий интервал температур от начала разложения до достижения максимальной степени разложения (240°С).

Установлены основные газообразные продукты разложения соединения и температурные интервалы их образования. На основании этих данных предложен механизм разложения.

Выявленное термическое поведение характеризуют исследованное соединение как потенциальный прекурсор для получения пленок золота методом химического осаждения из газовой фазы.

**ЛЕТУЧИЕ β -КЕТОИМИНАТЫ Pd(II):
ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

Жаркова Г.И., Сысоев С.В., Стабников П.А., Игуменов И.К.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
zharkova@che.nsk.su

Летучие координационные соединения хелатного типа с органическими лигандами, такие как β -дикетонаты и β -иминокетонаты благородных металлов, являются перспективными предшественниками для получения металлических функциональных слоев методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD).

В данной работе изучены летучие β -кетоиминаты Pd(II), которые могут иметь преимущество перед β -дикетонатами, так как содержат меньше атомов кислорода в молекуле, что уменьшает процесс окисления подложки при получении металлической пленки в процессах CVD.

Разработан общий метод синтеза и синтезированы новые β -кетоиминаты Pd(II) общей формулы: $\text{Pd}(\text{R}^1\text{-C}(\text{NH})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-R}^2)_2$, где $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$; $\text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$ в различной комбинации, выход комплексов 70–80%. Методом ТГА изучено поведение комплексов при нагревании в инертной атмосфере. Методом потока измерены зависимости давления насыщенного пара от температуры над твердыми β -иминокетонатами палладия. Рассчитаны стандартные термодинамические параметры $\Delta\text{H}^\circ_{\text{T}}$ и $\Delta\text{S}^\circ_{\text{T}}$ процесса парообразования.

На основе структурных данных рассмотрены упаковки молекул в кристаллах и проведены расчеты ван-дер-ваальсовой энергии кристаллической решетки (E_{cryst}) β -иминокетонатов Pd(II). Анализ упаковок молекул показал, что в кристаллах комплексов преобладает стопочный характер. Основной вклад в энергию решетки кристалла вносят взаимодействия между периферийными атомами ближайших молекул, вклад атома Pd в энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия незначителен. Повышенная летучесть фторированных комплексов объясняется более слабым межмолекулярным взаимодействием между стопками молекул в кристалле. Суммарное взаимодействие в кристаллах фторированных комплексов меньше, этим и объясняется экспериментально установленный факт их большей летучести. Полученные результаты показывают, что расчетные величины энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия (E_{cryst}) и экспериментальные величины теплот сублимации ($\Delta\text{H}^\circ_{\text{T}}$) исследуемых комплексов находятся в хорошем соответствии.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА ПАЛЛАДИЯ

Ильяшевич В.Д., Иванова Л.В., Востриков В.А.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
vostrikov@knfmp.ru

Сульфат палладия предназначен для использования в производстве катализаторов, содержащих палладий паст, порошков, электролитов палладирования и в качестве исходного сырья для синтеза химических соединений.

Из литературы известен способ получения сульфата палладия из свежевостановленного губчатого палладия, предварительно смоченного дистиллированной водой. Растворение ведут на водяной бане с порционным добавлением концентрированной азотной кислоты. При этом происходит частичное растворение палладия и переход его в раствор в виде нитрата. Нитрат палладия обрабатывают стехиометрическим количеством серной кислоты и упаривают с добавлением в процессе упарки воды для разложения и отгонки нитрат иона [1]. Таким образом, процесс является двухстадийным: на первом этапе получают нитрат палладия; на втором – сульфат палладия. Полученный таким способом сульфат палладия содержит значительные количества нитрат иона. Упарка сернокислого раствора не позволяет полностью разрушить нитрат и отогнать оксиды азота.

В лабораторных условиях проверена возможность получения сульфата палладия ($\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или PdSO_4) с минимальным содержанием нитрат иона в готовом продукте.

Методика эксперимента заключалась в следующем: к металлическому палладию при комнатной температуре приливали концентрированную азотную кислоту, взятую из расчета (0,25 – 0,35) % к стехиометрии реакции растворения палладия, смесь нагревали до температуры 85 °С, выдерживают при этой температуре до начала растворения палладия (фиксировали по изменению цвета азотнокислого раствора). К полученной пульпе приливали концентрированную серную кислоту и выдерживали до полного растворения палладия. На втором этапе раствор сульфата палладия упаривали до солей при 130 °С. Процесс растворения и упарки вели в ротационном испарителе с «обратным холодильником», позволяющим возвращать в пульпу азотную кислоту. На стадии упарки «обратный холодильник» отключали.

Данный способ позволяет получить готовое соединение с минимальным содержанием нитрат иона.

1. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. т. 5, с. 1833.

О ПОЛУЧЕНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ГЕКСАХЛОРОИРИДИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Мамонов С.Н., Глухов В.Н., Бацанов С.А.
ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия
onchief@knfmp.ru

Основными областями применения хлоридных соединений иридия являются производство катализаторов, получение окисно-иридиевых анодов и синтез солей иридия.

Наиболее широко гексахлороиридиевая кислота используется в виде раствора с массовой долей основного компонента, составляющей 20-25%. Но для удобства транспортировки соединений часто потребителю требуются порошок кристаллогидрата гексахлороиридиевой кислоты с массовой долей иридия 38-45%.

Известным способом получения кристаллогидрата иридиевой кислоты [1] является растворение гексахлороиридата аммония в «царской водке» с последующим многократным упариванием раствора и удаление растворителя в ротационном испарителе с получением твердого продукта. При этом из-за отсутствия параметров контроля над процессом выпаривания раствора до сухого продукта полученное соединение отличается неоднородностью не только по крупности, но и по химическому составу.

С целью получения однородных кристаллических осадков гексахлороиридиевой кислоты с заданным содержанием иридия были проведены лабораторные исследования по выбору условий упаривания и сушки осадков. В ходе проведения экспериментов было установлено, что наиболее оптимально проводить упаривание при температуре (100-130) °С до начала вспенивания раствора, которое при таких температурах свидетельствует о практически полном удалении не связанного растворителя. Полученный в выпарном сосуде продукт является расплавом гексахлороиридиевой кислоты кристаллогидрата ($H_2IrCl_6 \cdot nH_2O$). В случае проведения процесса при температурах выше 130 °С образуются малорастворимые, простые хлоридные соединения иридия. Если же раствор упаривать при температурах ниже 100 °С, то процесс протекает медленно и не происходит полного удаления растворителя из расплава, а образующийся после охлаждения продукт представляет собой смесь твердых и жидких компонентов с массовой долей иридия менее 38 %.

Изучая условия получения сухой соли, опытным путем было определено, что только при быстром охлаждении расплава в атмосфере инертного газа образуется кристаллический порошок с массовой долей иридия, составляющей 38.0-45.0%. Отмечено, что полученный продукт чрезвычайно гигроскопичный и для сохранения химического состава его необходимо хранить в герметичной таре.

Таким образом, на основании проведенных исследований был разработан способ получения кристаллогидрата гексахлороиридиевой кислоты, который был успешно внедрен в производство на ОАО «Красцветмет». В промышленных условиях был проведен выбор оборудования для упаривания и сушки соли, обеспечивающий получение соединения однородного по крупности и химическому составу.

1. Г.Брауэр, Ф.Вайгель и др. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 5. Пер. с немецкого / под ред. Г.Брауэра.-М.: Мир, 1985. с.1837.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА
ТЕТРАХЛОРОАУРАТА ЦИПРОФЛОКСАЦИНИЯ**

Карасев В.Е., Герасименко А.Г., Полищук А.В., Карасева Э.Т.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
Karasev@ich.dvo.ru

Выделение в кристаллическом виде и исследование строения солей анионных хлоридных комплексов золота с катионами протонированных фторхинолонов представляет интерес как с точки зрения химии золота, так и химических свойств фторхинолонов, применяемых в качестве антибактериальных препаратов.

Синтезирован моногидрат тетрахлороаурата ципрофлоксациния состава $(C_{17}H_{19}N_3O_3F)AuCl_4H_2O$. Рентгеноструктурный анализ комплекса выполнен на монокристалле $cfqH_2^+[AuCl_4]^-H_2O$. Эксперимент проведен на дифрактометре «BRUKER SMART 1000 CCD» при температуре 203К. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Центральный атом Au(III) не имеет прямых межатомных контактов с молекулой 1-циклопропил-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-(1-пиперазинил)-3-хинолинкарбоновой кислоты ($cfqH$). Структура образована из анионов $[AuCl_4]^-$, имеющих квадратно-плоскостное строение, катионов ципрофлоксациния $(cfH_2)^+$ и молекул воды, объединённых друг с другом водородными связями. Протонирование $cfqH$ произошло по терминальному атому азота пиперазинильной группы. Атомы золота в структуре I образуют четыре компланарные (dsp^2) связи Au–Cl с длинами от 2.2691(7) до 2.2910(7)Å. Планарные комплексы $[AuCl_4]^-$ объединены попарно в centrosymmetric псевдодимеры с мостиковыми связями Au–Cl(1) 2.2850(5)Å и Au–Cl(1)a 3.4499(6)Å. Межатомное расстояние Au...Au^a в димере равно 4.1300(3) Å, а угол AuCl(1)Au^a - 89.76(2)°. Вдоль направления [100] димеры выстроены в анионный канал с кратчайшим расстоянием Cl(3)...Cl(3)b 3.827(2)Å.

Под действием центра симметрии две молекулы воды и два катиона ципрофлоксациния объединяются в четырехчленный ассоциат, связывающий анионные комплексы из соседних колонок, отделённых друг от друга трансляцией по оси *c*. Таким образом, планарные анионы $AuCl_4^-$, катионы $cfqH_2^+$ и молекулы воды, связанные друг с другом H-связями, образуют гофрированные слои, параллельные плоскости (0-11).

Энергетические уровни $2D_{3/2}$ и $2D_{5/2}$ Au(III) лежат ниже уровня $T_{np}(cfqH_2^+)$, что приводит к безызлучательному переносу энергии на возбуждённые уровни Au(III) с последнего.

СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА С ПОЛИАМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ

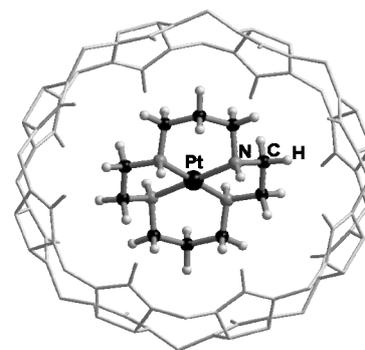
Коваленко Е.А., Герасько О.А.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e.a.kovalenko@niic.nsc.ru*

Проведено систематическое изучение методов синтеза и исследование строения новых соединений включения в кукурбит[8]урил (CB[8], C₄₈H₄₈N₃₂O₁₆) комплексов платины, палладия, рутения и золота с полиаминами (en, dien, cyclam). Соединения охарактеризованы методами РСА, ИК-спектроскопии, электроспрей-масс-спектрометрии, сняты электронные спектры поглощения, проведен термогравиметрический анализ.

Для получения соединений включения этилендиаминового и диэтилентриаминового комплексов рутения(III) и золота(III) применена прямая схема синтеза «гость + хозяин», где в качестве исходных реагентов используется СВ[8] («хозяин») и комплекс металла с полиаминовыми лигандами («гость»).

Для получения соединений включения золота(III), платины(II) и палладия(II) с тетраазамакроциклическим лигандом цикламом (строение соединения включения $\{[Pt(cyclam)]@CB[8]\}^{2+}$ показано на рисунке) использовали двухстадийный метод синтеза, исходя из комплекса металла с монодентатными лигандами и соединения включения циклама в СВ[8]. Большие размеры комплексов с цикламом по сравнению с этилендиаминовыми комплексами, а также их большая конформационная жесткость по сравнению со свободным цикламом, не позволяют им пройти сквозь портал СВ[8], и применение прямого метода синтеза «гость + хозяин» становится невозможным.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 08-03-00088, РАН № 5.6.1, СО РАН № 107, ГК № 02.740.11.0628.

СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(IV) С ТРЕОНИНОМ

¹Ковтунова Л.М., ¹Крылова Л.Ф., ²Романенко Г.В., ³Шелудякова Л.А.¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия²Институт «Международный томографический центр» СО РАН, Новосибирск, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В литературе практически отсутствуют данные о стереоизомерных комплексах Pt(IV) с аминокислотами. В настоящей работе были разработаны пути синтеза и выделения твердых фаз индивидуальных стереоизомерных бисаминокислотных комплексов Pt(IV) с треонином ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} = \text{ThrH}$ – α -амино- β -гидроксимасляная кислота) двух типов: а) *транс*-[Pt(R-ThrH)(S-ThrH)Cl₄] (1), *транс*-[Pt(S-ThrH)₂Cl₄] (2) с монодентатно координированным треонином (через NH₂-группу); б) *транс*-[Pt(R-Thr)(S-Thr)Cl₂] (3), *транс*-[Pt(S-ThrH)₂Cl₄] (4) с бидентатно координированным треонином (через NH₂- и COO-группы).

Методом ¹⁹⁵Pt ЯМР спектроскопии были изучены превращения в водных растворах комплексов (1) и (2) при разных значениях pH раствора.

Описанные в литературе комплексные соединения Pt(IV) с рацемическими аминокислотами получали окислением соответствующих комплексов Pt(II) хлором или пероксидом водорода. Нами для окисления комплексов Pt(II) *транс*-[Pt(S-Thr)₂] и *транс*-[Pt(R-Thr)(S-Thr)] впервые был использован нитрат калия в концентрированной соляной кислоте.

Комплексы (3) и (4) были получены двумя способами: 1) путем замыкания аминокислотных циклов в комплексах (1) и (2); 2) окислением соответствующих комплексов Pt(II) *транс*-[Pt(S-Thr)₂] и *транс*-[Pt(R-Thr)(S-Thr)] пероксидом водорода в присутствии HCl.

Все синтезированные комплексы исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии (на ядрах ¹H, ¹³C, ¹⁹⁵Pt). На основании ЯМР- и ИК-спектроскопических данных было показано, что полученные соединения являются индивидуальными диастереомерами. Для некоторых комплексов были получены данные РСА.

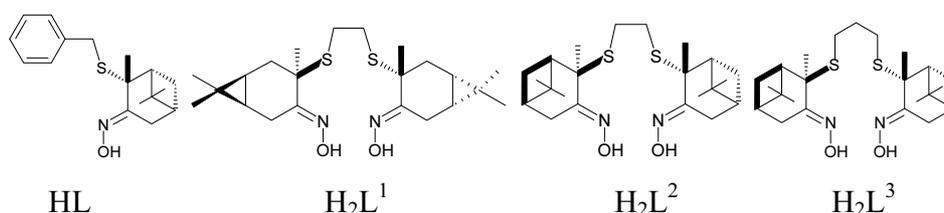
Работа выполнена в рамках тематического плана по заданию Рособразования НИР 1.12.06.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pd(II)
С ХИРАЛЬНЫМИ ТИОКСИМАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ
ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ α -ПИНЕНА И (+)-3-КАРЕНА**

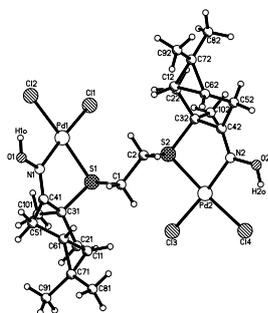
¹Кокина Т.Е., ²Агафонцев А.М., ²Горшков Н.Б., ²Полянская Е.В., ¹Клевцова Р.Ф.,
¹Глинская Л.А., ¹Шелудякова Л.А., ²Ткачев А.В., ¹Ларионов С.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
²Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск, Россия
kokina@niic.nsc.ru

Синтез и исследование свойств комплексов Pd(II) с «гибридными» оптически активными органическими лигандами, построенными на основе терпеноидов α -пинена, β -пинена, (+)-3-карена, лимонена, которые выделяют при переработке возобновляемого лесохимического сырья, представляют научный и практический интерес. Мы получили хиральные лиганды α -тиооксим (HL) и бис- α -тиооксими (H_2L^{1-3}), взаимодействие которых с ионами платиновых металлов ранее не изучалось.



Нами синтезированы хиральные диамагнитные комплексы [Pd(HL)Cl₂] (I) и Pd₂(H₂L¹⁻³)Cl₄ (II–IV). Получен сольват Pd₂(H₂L¹)Cl₄ · CDCl₃ (V). По данным РСА кристаллическая структура комплекса I построена из дискретных одноядерных молекул, а структура сольвата V состоит из молекул двухъядерного комплекса II и молекул CDCl₃. Узлы PdCl₂NS имеют форму тетраэдрически искаженного квадрата. Диамагнетизм соединений согласуется с такой симметрией координационного узла. В структуре V фрагменты PdCl₂ находятся в *трансoidalном* положении (рис.). По-видимому, III и IV, подобно II, обладают двухъядерным строением. Данные



Pd₂(H₂L¹)Cl₄

ИК-спектроскопии позволяют предположить, что в III–IV каждый атом Pd координирует атом S и атом N лигандов H₂L²⁻³, выполняющих тетрадентатную хелатно-мостиковую функцию, а также два атома Cl. Установлено, что комплексы I и II обладают каталитической активностью в реакции стереоселективного циклопропанирования.

**ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА МОРФОЛОГИЮ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ
ТИОКАРБАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III)**

Копылова Е.В., Буслаева Т.М., Кузьмичева Г.М.

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

kopylova76@yandex.ru

Выявлено воздействие микроволнового излучения на морфологию и структуру кристаллов комплекса брутто-состава $\text{Ir}(\text{Thio})_3\text{Cl}_3$, образующегося при взаимодействии растворов $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и тиомочевины (Thio). Состав комплекса не зависит от условий синтеза.

Комплекс, синтезированный с применением конвекционного нагрева (**1**), получен в виде призматических (с одним большим и двумя малыми размерами) кристаллов желто-коричневого цвета, а образец, полученный в микроволновом поле (**2**), имеет вид ромбовидных таблитчатых (с примерно одинаковыми размерами по двум направлениям и минимальным по третьему) кристаллов бордового цвета. ИК спектры поглощения указанных образцов в области $4000 - 200 \text{ см}^{-1}$ идентичны друг другу в пределах экспериментальной ошибки. Согласно тестированию на возможность реализации в измельченных кристаллах процессов несинхронной генерации второй гармоники найдено, что образец **1** –центросимметричный, а образец **2** не имеет центра симметрии.

На дифрактограммах указанных образцов присутствует одна и та же система дифракционных отражений, отличающаяся количеством отражений и/или интенсивностью отдельных отражений, что свидетельствует о более выраженной для образца **2** текстуре кристаллов.

В кристаллической структуре **1** и **2** имеются два кристаллографически независимых атома иридия. Атом Ir(1) находится в центре искаженного октаэдра и координируется с двумя атомами хлора и четырьмя атомами серы, принадлежащими четырем молекулам Thio, атом Ir(2) также расположен в искаженном октаэдре, по вершинам которого находятся два атома S из двух молекул Thio и четыре атома Cl. Взаимодействие между иридиевыми октаэдрами осуществляется за счет контактов типа $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ и $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$. Структуры монокристаллов $[\text{Ir}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2][\text{Ir}(\text{Thio})_2\text{Cl}_4]$ островные, т.е. одиночные октаэдры $\text{Ir}-\text{S}(\text{Cl})_6$ образуют слои (5 слоев вдоль оси Z – в случае образца **1**, 4 слоя – для образца **2**), отличающиеся друг от друга видом разориентации этих октаэдров.

Высказано предположение, что изменение цвета кристаллов в зависимости от условий синтеза связано с изменениями межатомных расстояния в координационных полиэдрах.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $(\text{ThioH})_2[\text{OsX}_6]$

Култышкина Е.К., Рудницкая О.В., Новикова В.С.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
ekultyshkina@rambler.ru

Тиокарбамид (Thio) реагирует с соединениями платиновых металлов, входя во внутреннюю сферу и образуя прочные комплексные соединения. Кроме того, Thio проявляет основные свойства, присоединяя протон в кислых средах и образуя ThioH^+ - ионы. Однако комплексы, содержащие во внешней сфере протонированный тиокарбамид, в литературе отсутствуют. В данном сообщении мы описываем новые комплексы $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ и $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$.

Соединения $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ и $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ были синтезированы взаимодействием $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$ и $\text{H}_2[\text{OsCl}_6]$ с тиокарбамидом в растворах концентрированных НХ, при мольном соотношении $\text{Os}:\text{Thio} = 1:6$. Данные химического анализа подтверждают состав соединений. Образование соединений такого класса можно объяснить кинетической инертностью исходных гексагалогеноосматов(IV).

Наличие в составе полученных соединений ионов $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ и $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ подтверждено спектрофотометрическим методом. Заключение о присутствии во внешней сфере соединений протонированного тиокарбамида сделано на основании данных ИК спектроскопии (полоса валентных колебаний SH - при 2430 см^{-1} и 2480 см^{-1} , соответственно) и потенциометрии ($n(\text{H}^+) : n(\text{Os}) = 2:1$).

Методом ЭСП изучено поведение $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ и $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ в водном растворе и растворах HBr, этаноле, ДМФА, ацетоне. Во всех исследованных растворителях, кроме ацетона, во времени происходит разрушение $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ с образованием мелкодисперсного $\text{OsO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ более устойчив. Водный раствор $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ устойчив ~ 2 дня, $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ – по крайней мере, два месяца. В этанольном растворе $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ сольватируется с образованием $[\text{OsBr}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]^-$ -ионов, в случае $(\text{ThioH})_2[\text{OsCl}_6]$ изменения во времени практически отсутствуют. Раствор $(\text{ThioH})_2[\text{OsBr}_6]$ в ДМФА более устойчив, чем в этаноле.

Поведение синтезированных соединений в ацетоне имеет ряд отличий. Наличие изобестических точек в серии ЭСП раствора $(\text{ThioH})_2[\text{OsX}_6]$ в ацетоне свидетельствует о присутствии двух поглощающих форм. Методом разложения на составляющие компоненты установлено, что одной из форм является исходный $[\text{OsX}_6]^{2-}$, а второй, наиболее вероятно, галогенотиокарбамидный комплекс осмия(IV) – $[\text{OsThioCl}_5]^-$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 360, 390, 430, 520 \text{ нм}$) и $[\text{OsThioBr}_5]^-$ ($\lambda_{\text{max}} \approx 430, 480, 545, 610 \text{ нм}, 650 \text{ нм}$).

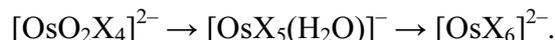
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОСМИЯ(VI) В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ

Култышкина Е.К., Стороженко М.С., Рудницкая О.В., Гаязова Р.Р., Оганесян Т.А.
Российский университет дружбы народов, Москва, Россия
Marina_storozhen@mail.ru

Осмий отличается многообразием степеней окисления, химических форм комплексов, сложностью и неоднозначностью превращений, в том числе окислительно-восстановительных.

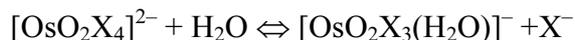
Целью работы являлось спектрофотометрическое изучение состояния осмия в наиболее типичных для него степенях окисления +6 и +4 в растворах галогеноводородных кислот, а также поведения осмия(VI) в присутствии восстановителей (Na_2SO_3 и Sn(II)). Обработку ЭСП проводили путем математического разложения на компоненты, основанного на аддитивности величины поглощения. По результатам анализа спектров построены кинетические кривые. Для уточнения и подтверждения результатов использовали методы электрофореза и ионного обмена.

Показано, что при $C_{\text{HCl}} \geq 6$ моль/л и $C_{\text{HBr}} \geq 4$ моль/л наблюдается достаточно быстрое восстановление Os(VI) до Os(IV) по схеме:



Скорость восстановления зависит от природы кислоты и увеличивается с ростом ее концентрации.

В свежеприготовленных растворах с $C_{\text{HCl}} \leq 5$ моль/л и $C_{\text{HBr}} \leq 3$ моль/л осмий сохраняет степень окисления +6 и присутствует в форме галогенокомплексов – $[\text{OsO}_2\text{X}_4]^{2-}$ и $[\text{OsO}_2\text{X}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Уменьшение концентрации кислоты смещает существующее в растворах равновесие



в сторону образования моноакваформы. Спектры растворов в HCl практически не меняются во времени, а выдержка растворов в HBr приводит к медленному восстановлению осмия до с.о.+4 (в течение года в 2 моль/л HBr восстанавливается около 40% осмия(VI) и ~ 25% в 0,5 моль/л HBr).

Введение в растворы таких восстановителей как Na_2SO_3 и Sn(II) ускоряет процесс. Показано, что восстановление осмия(VI) в 0,5 – 2 моль/л HX с помощью сульфита натрия и олова(II) позволяет получить различные аквагидратированные моно- и биядерные галогенокомплексы осмия(IV). Из восстановленных форм осмия в растворах идентифицированы комплексы осмия(IV): $[\text{OsX}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})]_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{OsX}_5(\text{H}_2\text{O})]^-$. При больших концентрациях Sn(II) восстановление осмия(VI) протекает с образованием галогенокомплексов осмия(III).

ЛЕТУЧЕСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ β -ДИИМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ

¹Курыкин М.А., ¹Костенко С.О., ¹Бузин М.И., ²Буслаева Т.М., ²Дробот Д.В.,
³Семянников П.П., ³Корецкая Т.П., ³Кучумов Б.М., ³Игуменов И.К.

¹*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия*
tak@ineos.ac.ru

²*Московская государственная академия тонкой химической технологии*
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

Синтез и исследование новых типов летучих соединений платиновых металлов с органическими лигандами, не содержащими в своем составе кислород, является в настоящее время весьма актуальной задачей. Применение подобных прекурсоров в процессах химического осаждения из газовой фазы позволяет получать пленки металлов, удовлетворяющие требованиям микроэлектроники. Одним из наиболее перспективных классов лигандов, образующих с большим числом металлов летучие хелатные комплексы, являются диимины.

Данная работа посвящена исследованию летучести и термических свойств комплексов палладия с полифторированными β -дииминами, представляющими собой новый класс лигандов. Методами комплексного термического анализа изучено термическое поведение данных соединений в инертной атмосфере. Установлено, что все исследованные соединения полностью сублимируются в условиях эксперимента.

С использованием метода Кнудсена с масс-спектрометрической индикацией газовой фазы измерена температурная зависимость давления насыщенного пара. Рассчитаны термодинамические параметры процессов парообразования. Проведено сравнение летучести исследуемых соединений с фторированными β -дикетонатными и кетиминатными соединениями палладия.

Исследовано термическое поведение полифторированных дииминатных комплексов палладия в приближении «изолированной молекулы» с помощью высокотемпературной масс-спектрометрии. Определены продукты разложения в вакууме и в присутствии водорода. Предложены механизмы распада исследованных соединений и проведено сопоставление с аналогичными данными для β -дикетонатных производных. Получены первые данные по процессам осаждения палладиевых слоев.

КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАХЛОРОАУРАТ(III) ИОНА С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ В КАЧЕСТВЕ КАТИОНОВ

Макотченко Е.В., Байдина И.А.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
evm@niic.nsc.ru

Известны комплексы $[\text{AuCl}_4]^-$ с простыми однозарядными неорганическими и органическими катионами. В качестве последних выступают, как правило, протонированные, относящиеся к различным классам, органические соединения. Данные о строении тетрахлоридных комплексов золота(III) с двухзарядными и трехзарядными катионами нами не найдены, хотя они интересны в плане расширения представлений о стехиометрических типах и строении комплексных форм золота.

При взаимодействии HAuCl_4 с дигидрохлоридом этилендиамина (EnH_2Cl_2) и тригидрохлоридом диэтилентриамина ($\text{DienH}_3\text{Cl}_3$) в соляной кислоте получены соединения $(\text{EnH}_2)[\text{AuCl}_4]\text{Cl}$ (I), $(\text{EnH}_2)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_3$ (II), $(\text{DienH}_3)[\text{AuCl}_4]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III), $(\text{DienH}_3)_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5$ (IV), которые охарактеризованы методами элементного, термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии. Строение соединений изучено методом РСА. Экспериментальный материал получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Apeх, оснащенный двухкоординатным CCD-детектором, (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Параметры ячеек исследованных соединений приведены в таблице. Дифрактограммы поликристаллических порошков I, II, III, IV проиндексированы (ДРОН-3М, CuK_α -излучение) по монокристалльным данным. Лишних линий не обнаружено, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов. В структурах существуют слабые взаимодействия атома золота с атомами, находящимися к нему в аксиальных положениях и приводящие к повышению координационного числа Au(III), что характерно для многих ранее исследованных комплексов золота(III). Ковалентные связи Au – Cl лежат в интервале 2.27 – 2.29 Å, дополнительные аксиальные контакты Au...Cl – 3.19 – 3.54 Å.

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	β (град), пр.гр.
I	7.5870(2)	9.5665(2)	11.4706(3)	107.0480(10), $P2_1/c$
II	12.7088(3)	17.7435(5)	7.4992(2)	90, $Pnma$
III	12.2314(3)	14.6077(5)	13.2680(5)	106.7350(10), $P2_1/n$
IV	6.62990(10)	17.9026(5)	10.3661(3)	101.9230(10), $P2_1/n$

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕДОКС АКТИВИРОВАННЫХ ХИНОНОМ КОМПЛЕКСОВ РЯДА КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ОСМИЯ

¹Максимов Н.Г., ¹Бурмакина Г.В., ^{1,2}Рубайло А.И.

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия,
rai@icct.ru*

Среди существующих способов активации различных соединений наиболее распространенными являются процессы, связанные с электронными переносами и приводящие к образованию парамагнитных форм. Для изучения таких процессов применяются электрохимические методы, позволяющие получать активные формы, и метод ЭПР для более детального исследования этих парамагнитных соединений – продуктов одноэлектронного переноса.

Ранее электрохимическими методами были исследованы редокс процессы ряда карбонильных кластерных соединений железа и осмия, а методом ЭПР были изучены их радикальные формы, полученные электрохимическим генерированием или химическим окислением бензохиноном кластеров [1, 2]. В данном сообщении представлены результаты исследования продуктов активации кластерных соединений железа $[M_3Fe_3C(CO)_{15}]^-$ ($M = Co, Rh$) парой пиранил-радикал – бензохинон, которые, согласно электрохимическим данным и результатам ЭПР исследований, не способны напрямую окисляться бензохиноном или восстанавливаться пиранил-радикалом. В работе методом ЭПР также были изучены кластеры осмия $(\mu-H)Os_3(\mu-OH)(CO)_{10}$ и $(\mu-H)Os_3(\mu-OPh)(CO)_{10}$, для которых были обнаружены продукты одноэлектронного переноса при их окислении бензохиноном. Показано, что при взаимодействии соединений железа или осмия с парой пиранил-радикал – бензохинон, на первом этапе происходит активация бензохинона пиранил-радикалом с образованием семихинонов и последующим их взаимодействием с исходными комплексами. Это подтверждается появлением новых сигналов в спектре ЭПР. Образующиеся новые парамагнитные соединения достаточно активны и претерпевают дальнейшие превращения, в частности, в реакциях диспропорционирования. В случае кластеров осмия, на первом этапе протекают одноэлектронные редокс переносы с кластеров на бензохинон с образованием свободных радикалов, способных в дальнейшем взаимодействовать с исходными кластерами и образованием новых парамагнитных комплексов. Взаимодействие, вероятно, протекает за счет отрыва $\mu-H$ лиганда и последующего перехода его на семихинон с образованием гидрохинона. Предложены схемы этих превращений.

1. С.П. Губин, Г.В. Бурмакина и др. // Коорд. химия. 1995. Т.21. № 9. С. 731-735.

2. Максимов Н.Г., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. // Вестник КГУ. 2004. № 2. С. 49-52.

**СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ
С КООРДИНИРОВАННЫМ СУЛЬФАТ-ИОНОМ**

^{1,2}Махиня А.Н., ^{1,2}Ильин М.А., ¹Байдина И.А., ^{1,2}Плюснин П.Е.

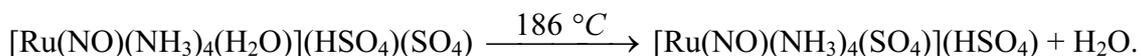
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
sas.fen@mail.ru

Нитрозоамминокомплексы рутения являются перспективными соединениями-предшественниками гибридных фотоактивных материалов, сочетающих в одной кристаллической решетке два или более физических свойства. Процессы термического разложения нитрозоамминокомплексов рутения могут быть использованы как для получения наноразмерных рутенийсодержащих композитов, так и для синтеза других комплексов нитрозорутения.

Нами был исследован процесс термолиза в атмосфере гелия *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)(SO₄). Методами РСА, РФА и ИК-спектроскопии установлено строение и проведена идентификация промежуточных и конечных твердых продуктов, методом масс-спектрометрии изучены составы образующихся газовых фаз.

Обнаружено, что на первой ступени (186 °С) происходит удаление координированной молекулы воды:



В результате перекристаллизации продукта, полученного на первой ступени термолиза, из воды был получен *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄)·H₂O, строение которого установлено методом РСА (пр.гр. Pna2₁; a = 10,8005(2), b = 14,9032(3), c = 7,7603(1) Å).

Дальнейшее нагревание (253 °С) *транс*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)](HSO₄)(SO₄) приводит к удалению молекулы аммиака из внутренней сферы и образованию внешнесферного катиона аммония: [Ru(NO)(NH₃)₄(SO₄)](HSO₄) $\xrightarrow{253\text{ }^\circ\text{C}}$ (NH₄)[Ru(NO)(NH₃)₃(SO₄)₂].

После обработки полученного продукта термолиза 6 М соляной кислотой при нагревании был выделен сульфатотриамминокомплекс нитрозорутения *ос*-[Ru(NO)(NH₃)₃Cl(SO₄)]·2H₂O, строение которого установлено методом РСА (пр.гр. P2₁/n; a = 8,9396(1), b = 8,3275(1), c = 13,8993(2) Å; β = 97,357(1)°).

Конечным продуктом термолиза (450°С) является эквимольная смесь Ru и RuO₂.

Работа была выполнена при частичной поддержке Государственного контракта № 02.740.11.0628.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ (II, IV) ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Мельников А.М., Кононова О.Н., Каширин Д.М.
Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия
firststrike@inbox.ru*

В настоящее время становится актуальным извлечение платиновых металлов из вторичного и техногенного сырья, в частности, отработанных катализаторов. Низкие концентрации платиновых элементов в технологических растворах переработки некоторых видов минерального сырья обуславливают необходимость использования сорбционного метода с применением ионитов, отличающихся высокой эффективностью и экологической безопасностью. Для успешного внедрения их в производство необходимо знание не только их сорбционных, но и кинетических свойств, поскольку достаточная скорость протекания ионообменных процессов является определяющим фактором для использования ионитов в технологических целях. При этом особый интерес представляют сульфатно-хлоридные системы, являющиеся малоизученными, особенно с использованием выдержанных растворов. Поэтому изучение кинетики сорбции платины из сульфатно-хлоридных выдержанных растворов с помощью анионитов различной химической и физической структуры является актуальным.

Концентрация платины (II, IV) в контактирующих растворах составляла 0,25-1,0 ммоль/л. Её определяли спектрофотометрическим методом с хлоридом олова (II). Сорбционное извлечение платины (II, IV) осуществляли на отечественных анионитах, а также синтезированных фирмой Purolite. Было определено, что аниониты АМ-2Б, Purolite А 530 и S 985 обладают наилучшими сорбционными характеристиками. Кинетику ионного обмена на указанных ионитах изучали методом “ограниченного объёма” с соответствующими критериями. Для интерпретации кинетических результатов использовали модели Бойда-Адамса, Фроста-Пирсона, Шмуклера.

Из полученных данных следует, что кинетические свойства сорбентов улучшаются с уменьшением радиуса зерна ионита. Механизм кинетики реакции обмена для анионитов АМ-2Б и Purolite S 985 определяется взаимодиффузией ионов внутри зерна ионита (гелевая кинетика). Для анионита Purolite А 530 скорость протекания реакции контролируется химической реакцией. Были рассчитаны основные кинетические параметры (коэффициенты диффузии, константы скорости, время полуобмена). На основании проведённого исследования указанные аниониты можно рекомендовать для работы с сульфатно-хлоридными растворами отработанных платиновых катализаторов.

МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ АЦЕТАТНЫЕ И АЦЕТАТОХЛОРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

Мулагалеев Р.Ф., Алемасов Ю.А., Кирик С.Д.
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
rusfaat@mail.ru

Как известно, ацетат и хлорид палладия являются составной частью множества каталитических систем. В гомогенном катализе для промотирования $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ и $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$ добавляются различные ацетатные соли, в присутствии которых происходит понижение нуклеарности исходного соединения. К настоящему времени известна только косвенная информация о строении соединений образующихся в таких системах. В связи с этим было проведено исследование взаимодействия $[\text{Pd}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, катена- $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$, $[\text{Pd}_6\text{Cl}_{12}]$ и катена- $[\text{PdCl}_2]_n$ с ацетатами щелочных металлов в различных экспериментальных условиях. Исследование проводилось выделением кристаллических соединений палладия, анализом их состава, строения и свойств.

Было показано, что химическая активность исходного хлорида или ацетата палладия при взаимодействии с ацетатом щелочного металла не зависит от строения исходного соединения. При этом, побочным продуктом взаимодействий является полимерное соединение. Показано, что при взаимодействии с ацетатами натрия преимущественно кристаллизуются соединения мооядерного типа, в то время как с ацетатами рубидия и цезия основное количество исходного соединения переходит в биядерное соединение. В случае с ацетатом калия выделяются как моно, так и биядерные палладиевые комплексы. При проведении исследования были структурно охарактеризованы соединения: $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (I) (Пр. гр. Pcmn , $a=16.9697(1)\text{Å}$, $b=11.7727(1)\text{Å}$, $c=8.0371(1)\text{Å}$, $V=1605.65(1)\text{Å}^3$), $\text{Na}_2[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (II) (Пр. гр. P-1 , $a=8.130(1)\text{Å}$, $b=11.6954(5)\text{Å}$, $c=6.6913(5)\text{Å}$, $\alpha=103.12(1)^\circ$, $\beta=114.23(1)^\circ$, $\gamma=71.66(1)^\circ$, $V=549.0(1)\text{Å}^3$), $\text{Rb}_2[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (III) (Пр. гр. I4_22 , $a=12.7468(1)\text{Å}$, $b=12.7468(1)\text{Å}$, $c=13.4223(1)\text{Å}$, $V=2180.872(1)\text{Å}^3$) и $\text{Cs}_2[\text{Pd}_2(\mu_2\text{-CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$ (IV) (Пр. гр. I4_22 , $a=13.240(1)\text{Å}$, $b=13.240(1)\text{Å}$, $c=12.867(1)\text{Å}$, $V=2257.54(1)\text{Å}^3$). Основу кристаллических структур I и II составляет четырёхкоординированный мооядерный комплекс палладия. В соединении II лиганды находятся в транс-положении. В кристаллических структурах III и IV идентифицирован биядерный комплекс за счёт мостикового связывания ацетатными группами. Расстояния $\text{Pd}\dots\text{Pd}$ находятся в диапазоне $3.00\text{-}3.10\text{Å}$. Кристаллические структуры соединений I-IV имеют сложную геометрию катион-анионных взаимодействий, и, возможно, за счёт этого соединения обладают полиморфизмом.

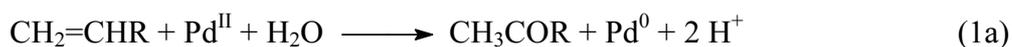
ГОМОГЕННЫЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C₂–C₄ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Одяков В.Ф., Жижина Е.Г.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
odkv@catalysis.ru

В присутствии гомогенных каталитических систем (Pd^{II} + обратимо действующий окислитель (ОДО)) олефины CH₂=CHR (R = H, CH₃ или C₂H₅) окисляются в карбонильные соединения CH₃COR. Обычно в качестве ОДО используются растворы CuCl₂. Однако при этом, наряду с CH₃COR, образуется до 20% хлорорганических соединений, от которых целевой продукт приходится отделять.

Мы предложили использовать в качестве ОДО растворы Мо-V-фосфорных гетерополикислот H_{3+x}PmO_{12-x}V_xO₄₀ (ГПК-х, х = 3–6), не содержащие хлоридов. Процесс проводят при соотношении [ГПК-х] / [Pd] ~ 50 в две стадии (1a)+(1b) и (2) с селективностью 97–99%.



Здесь ГПК-х_m = H_{3+x+m}PmO_{12-x}V_mV^{IV}_{x-m}O₄₀ – это восстановленная форма ГПК-х.



В бесхлоридных системах (PdSO₄ + ГПК-х) редокс-потенциал пары Pd²⁺/Pd⁰ выше, чем редокс-потенциал PdCl₄²⁻/Pd⁰ в хлоридных системах (H₂PdCl₄ + CuCl₂). Так, для PdCl₄²⁻/Pd_{мет} E° = 0.62 В, а для Pd²⁺/Pd_{мет} E° = 0.92 В. Поэтому в растворах ГПК-х ион Pd²⁺ легче восстанавливается до комплексов Pd⁰ по реакции (1a), чем PdCl₄²⁻ в растворах CuCl₂. Кроме того, комплексы Pd⁰ при t > 100°C разлагаются с выделением Pd_{мет}.

Чтобы избежать этого, мы предлагаем стабилизировать Pd в системах (PdSO₄ + ГПК-х) комплексообразователями, устойчивыми к окислению – такими как кислые производные пиридина: 2,6-пиридиндикарбоновой (дипиколиновой) кислотой NC₅H₃(COOH)₂ (H₂Dipic) или 3-пиридинсульфо кислотой NC₅H₄SO₃H. Комплекс (H₂O)Pd^{II}(Dipic) с умеренной каталитической активностью в реакции (1a) был выделен в твёрдом виде.

В качестве стабилизатора Pd в этих растворах можно использовать также поликарбоновые кислоты, например, 1,2,4,5-бензолтетракарбоновую (пиромеллитовую) кислоту C₆H₂(COOH)₄. Но для хорошей стабилизации Pd нужен ~ 10-кратный её избыток.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[Pd(NH_3)_4][AuBr_4]_2$

^{1,2}Плюснин П.Е., ²Овчинников Д.А., ^{1,2}Семитут Е.Ю., ^{1,2}Шубин Ю.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия
dima_ovchin@mail.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) являются перспективными предшественниками для получения высокодисперсных металлических систем. Состав ДКС может быть выражен общей формулой $[ML_x]_m[M'L'_y]_n$, где М, М' – переходный металл, L, L' – нейтральный или заряженный лиганд. Термолиз таких соединений, протекающий при достаточно низких температурах, позволяет целенаправленно получать металлические системы, состав которых строго определяется стехиометрией исходной ДКС. Биметаллические катализаторы, содержащие в своем составе золото и палладий, с успехом применяются при синтезе винилацетата из этилена, уксусной кислоты и кислорода [1]. Возможно применение таких катализаторов, нанесенных на углеродные материалы, для окисления водорода в топливных элементах. В последнее время появились сообщения о каталитической активности золотых и палладий-золотых катализаторов в реакции прямого синтеза перекиси водорода.

Осаждением из водных растворов получена новая ДКС состава $[Pd(NH_3)_4][AuBr_4]_2$. Выходы составляют 80–90 %. Синтезированная ДКС охарактеризована методами РСА, РФА, ИК-спектроскопии и термического анализа. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. Р-1. Кристаллографические данные: $a=7,862 \text{ \AA}$, $b=8,142 \text{ \AA}$, $c=8,358 \text{ \AA}$, $\alpha=109,6^\circ$, $\beta=106,8^\circ$, $\gamma=100,0^\circ$, $V=460,28$, $Z=1$.

Изучен термолиз ДКС в инертной и восстановительной атмосферах. В атмосфере гелия термолиз протекает в интервале температур 180–550 °С. Разложение проходит через стадию образования частиц металлического золота и бромоамминых комплексов палладия ($[Pd(NH_3)_2Br_2]$ и др.). Конечным продуктом являются частицы твердого раствора $Pd_{0,15}Au_{0,85}$ и металлического палладия, не вошедшего в кристаллическую решетку твердого раствора. При восстановлении ДКС в атмосфере водорода продуктами являются либо смесь твердых растворов Pd_xAu_{1-x} , либо гомогенный твердый раствор $Pd_{0,33}Au_{0,67}$. Фазовый состав продукта зависит от скорости проведения процесса восстановления. Во всех случаях размер металлических частиц не превышал 30 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П960 от 20.08.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 г.г.».

1. Schmidt T.J., Jusys Z. Gasteiger H.A. et al. On the CO tolerance of novel colloidal PdAu/carbon electrocatalysts // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V.501. – P. 132–140.

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ И ЕГО БИС-ПРОИЗВОДНЫМ

Румянцев Е.В., Алешин С.Н., Антина Е.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
evr@isuct.ru*

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

Синтезированы и охарактеризованы (ИК, UV-VIS, ЯМР) комплексы палладия(II) с алкилированными дипирролилметеном и его бис-производным – биладиеном-*a,c*. Установлено, что с дипирролилметеном (Hdpm) образуется комплекс состава $[Pd(dpm)_2]$, с биладиеном (H_2bd) – $[Pd(bd)]$. Измерены UV-VIS-спектры в различных растворителях – инертных циклогексане, бензоле, электронодонорных диметилсульфоксиде, пиридине, диметилформамиде, этаноле, протондонорном хлороформе. Показано, что влияние природы растворителя на спектральные характеристики $[Pd(dpm)_2]$ проявляется довольно слабо, а для $[Pd(bd)]$ спектры вообще идентичны. Полученные результаты свидетельствуют, что дополнительная координация электронодонорных молекул растворителей практически невозможна, что связано с плоскоквадратной конфигурацией координационного узла. Более длинноволновый максимум наблюдается для растворов в бензоле, что вызвано, по-видимому, поляризацией за счет π - π -взаимодействий ароматических систем лигандов и растворителя. Далее была изучена кинетическая устойчивость синтезированных комплексов к действию кислоты в смесях C_6H_6 – CF_3COOH . Показано, что по сравнению с дипирролилметенатами других *d*-металлов, комплексы Pd(II) гораздо более устойчивы. Реакции их протолитической диссоциации сопровождаются образованием протонированных форм лигандов. Полученные кинетические данные позволили установить кинетическое проявление полихелатного эффекта – резкое уменьшение скорости реакции диссоциации комплекса палладия(II) с биладиеном по сравнению с дипирролилметеном.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук (проект № МК-313.2009.3), а также АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 гг.)» (проект № 2.1.1/827) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253).

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Pd-Rh ТЕРМОЛИЗОМ
ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$**

^{1,2}Рыбинская А.А., ^{1,2}Шубин Ю.В., ^{1,2}Плюснин П.Е., ^{1,2}Коренев С.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

aleksandra1987@yandex.ru

В предлагаемой работе исследуется образование наночастиц Pd-Rh при термическом разложении соли $[Pd(NH_3)_4]_3[Rh(NO_2)_6]_2$ в атмосфере водорода и гелия. Размер получаемых частиц зависит от газовой среды и скорости нагрева, однако во всех случаях он не превышает значения 20 нм. Как в гелии, так и в водороде образуются частицы твердого раствора состава $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$, что соответствует соотношению металлов в исходном соединении. В гелии термолиз заканчивается при температуре 450°C, а в водороде – при 180°C. При данных температурах, согласно общепринятой фазовой диаграмме Pd-Rh (рис.1), твердый раствор $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ является метастабильной фазой. Причиной его образования может служить резкое увеличение взаимной равновесной растворимости металлов при переходе от массивного состояния к высокодисперсному.

Полученные образцы были подвергнуты двухмесячному отжигу в вакууме при температуре 650°C. Обнаружено, что твердый раствор $Pd_{0.60}Rh_{0.40}$ распадается с образованием двух других твердых растворов: $Pd_{0.22}Rh_{0.78}$ и $Pd_{0.83}Rh_{0.17}$. Первый содержит на 8 ат.% больше палладия, чем должен в соответствии с фазовой диа-

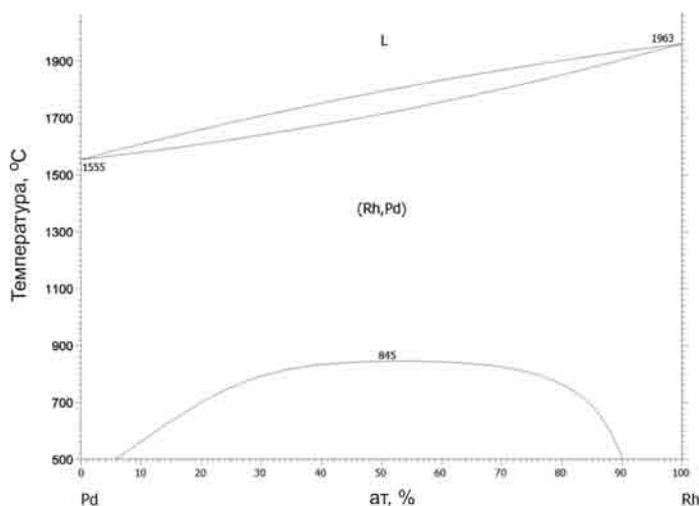


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Pd-Rh

граммой; последний находится с ней в хорошем согласии. Таким образом, нами подтверждена ограниченная взаимная растворимость металлов в системе Pd-Rh. Однако, экспериментально показано, что равновесная растворимость палладия в родии в массивном состоянии несколько выше, чем принято считать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтрактов № 02.740.11.0628 от 29.03.10 и № П960 от 20.08.09 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.г.».

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ С ВОДОЙ

Семенова З.И., Чусова Т.П.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
chu@che.nsk.su*

В процессе физико-химического изучения системы Pt–Cl нами было выявлено не описанное в литературе соединение платины, отличающееся по своим свойствам от известных индивидуальных хлоридов платины. Были разработаны методы его синтеза, проведена идентификация полученного продукта методами химического анализа, протонного резонанса, а также ИК-спектроскопии, согласно которым в состав синтезированного вещества кроме платины и хлора входит вода. На основании проведенной идентификации полученному веществу была дана брутто-формула $Pt_6Cl_{12} \cdot nH_2O$. Статическим методом с использованием кварцевых мембранных нуль-манометров изучены р-Т-х зависимости для $Pt_6Cl_{12} \cdot nH_2O$. Эксперименты проведены с использованием метода температурных площадок в режимах изо- и неизотермического термостатирования. Процесс парообразования $Pt_6Cl_{12} \cdot nH_2O$ обратим и имеет сравнительно с хлоридами платины большую скорость установления равновесия. В изученном интервале р-Т-х давление не зависело от концентрации образца и являлось функцией только температуры: $\lg p(\text{Торр}) = 12.170 - 9243.3/T$. На основании совокупности наших и литературных данных можно утверждать, что найденная моновариантная линия отвечает равновесному сосуществованию двух конденсированных фаз. Рассчитаны энтальпия (177.0 ± 2.1 кДж/моль) и энтропия (177.8 ± 2.4 Дж/моль/град) процесса парообразования.

Для объяснения свойств этих соединений мы предлагаем следующую модель. Основной структурной единицей $Pt_6Cl_{12} \cdot nH_2O$ является кластер, состоящий из атомов платины, соединенных между собой металлическими связями и образующих полиэдр. В центре полиэдра находится молекула воды, а по периферии располагаются атомы хлора. Вхождение молекулы воды внутрь полиэдра упрочняет платиновый каркас и связь платины с хлором.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ ИЗ ТРАНС-ДИАММИНОДИНИТРОПАЛЛАДИЯ(II) И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Татарчук В.В., Сергиевская А.П., Шелудякова Л.А., Куратьева Н.В.
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
tat@niic.nsc.ru

Трехядерный ацетат палладия $[Pd_3(CH_3COO)_6]$ (ТАП) является важным коммерческим продуктом. Он широко применяется в качестве исходного реагента при получении других соединений палладия, палладиевых катализаторов, коллоидов, тонких пленок и наноразмерных материалов. Существующие способы синтеза ТАП в конечном счете сводятся к его выделению из растворов, приготовленных за счет окислительного растворения палладиевой черни. Использование азотной кислоты как окислителя приводит к появлению оксидов азота и азотистой кислоты, которые необходимо удалять из раствора, так как по отношению к палладию ионы NO_2^- являются более сильными лигандами, чем CH_3COO^- , и их наличие снижает выход и качество ТАП.

Цель данной работы состояла в проверке принципиальной возможности получения ТАП по реакции CH_3COOH с *транс*- $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, который легко синтезируется в два этапа по схеме Pd^0 (или $PdCl_2$) \rightarrow *транс*- $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ \rightarrow *транс*- $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, является трудно растворимым и содержит эквивалентные количества NH_3 и NO_2^- , что благоприятно с точки зрения их взаимного «уничтожения» в кислой среде по необратимой реакции $NH_3 + NO_2^- + H^+ \rightarrow N_2 \uparrow + 2H_2O$. Предполагается, что за счет этого гетерогенное равновесие замещения лигандов в $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ сдвигается вправо, и суммарный процесс может быть представлен как



В экспериментах суспензию *транс*- $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ в ледяной CH_3COOH в течение определенного времени нагревали при 90 °С в открытой системе либо при 110 °С во фторопластовом автоклаве. В обоих случаях в ходе нагревания суспензия превращается в гомогенный прозрачный раствор коричневого цвета, из которого при охлаждении выделяются коричневые игольчатые кристаллы (I). После их отделения из упаренного маточного раствора выпадают коричневые пластинчатые кристаллы (II). Исследования методами РСТА, РФА и ИКС показали, что продуктом I является ТАП, продуктом II – трехядерный $[Pd_3(CH_3COO)_5OH]$, в котором одним из 6 бидентатных мостиков является группа OH^- . Ни в одном опыте не отмечено образование $[Pd_3(CH_3COO)_5NO_2]$ или полимерного $[Pd(CH_3COO)_2]_n$. Таким образом, экспериментально подтверждена возможность синтеза ТАП из *транс*- $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$ и CH_3COOH .

**ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТОВ
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ
ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ГИДРАЗИНОМ
В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ TRITON N-42**

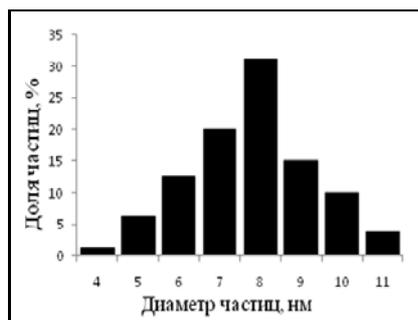
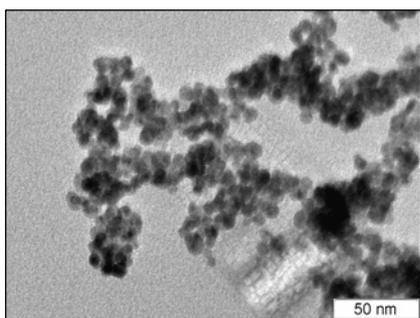
¹Татарчук В.В., ¹Сергиевская А.П., ¹Дружинина И.А., ¹Корда Т.М.,
²Зайковский В.И., ¹Гевко П.Н.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

tat@niic.nsc.ru

Наночастицы золота востребованы для новейших материалов и технологий. Для получения частиц заданного размера и формы эффективен синтез в мицеллах ПАВ. Нами исследован процесс образования частиц при восстановлении AuCl_4^- гидразином в дисперсной водной фазе, инкапсулированной в полярные полости обратных мицелл Triton N-42. На основе кинетических данных предложен механизм процесса, который включает в себя образование и редокс распад комплексов с гидразином по схеме $\text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3 \rightarrow \text{AuCl}_2^- \rightarrow \text{Au}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{Cl} \rightarrow \text{Au}^0$, образование зародышей $n\text{Au}^0 \rightarrow (\text{Au}^0)_n$ и их рост $(\text{Au}^0)_n + \text{Au}^0 \rightarrow (\text{Au}^0)_{n+1}$. Скорость всего процесса лимитируется восстановлением



Au^{III} и Au^{I} , которое происходит как в растворе, так и автокаталитически на поверхности растущих частиц. Частицы выделяли из раствора в виде порошков путем разрушения мицелл полярным растворителем в присутствии защитного реагента – $\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$. Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что препараты состоят из индивидуальных монокристаллических частиц сферической формы с узким распределением по размерам, средний диаметр составляет $7,7 \pm 1,4$ нм (рисунок). В спектре рентгеновского характеристического излучения присутствуют полосы только Au^0 . Частицы являются гидрофобными и склонны к агрегации,

но редиспергируются в слабополярных органических растворителях с образованием синих коллоидных растворов. По данным АСМ средние размеры сфероидальных агрегатов частиц (225/200 нм в препарате) уменьшаются после ультразвуковой обработки в толуольном растворе (47/42 нм).

ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМПЛЕКСА Ir(all)₃

Трубин С.В., Семянников П.П., Игуменов И.К.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
trubun@niic.nsc.ru

Покрyтия и пленки металлического иридия широко применяются в промышленности в качестве катализаторов, защитных и буферных слоев. Одним из возможных способов получения иридиевых покрyтий является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Важнейшими знаниями о веществах, используемых в процессах CVD в качестве прекурсоров, являются парциальное давление пара исходных соединений и механизм превращений на поверхности подложки под действием температуры. Эта информация необходима для направленного изменения условий осаждения с целью получения более совершенных свойств покрyтий.

Целью нашей работы являлось изучение термодинамических характеристик процессов парообразования комплекса Ir(all)₃, процесса превращения комплекса на нагретой поверхности с использованием методик высокотемпературной масс-спектрометрии.

Для выполнения поставленной цели методом Кнудсена с масс-спектрометрическим мониторингом газовой фазы была исследована температурная зависимости парциального давления насыщенного пара трисаллила иридия в интервале температур 17 – 34 °С. На основе полученной информации рассчитаны термодинамические характеристики процессов сублимации и испарения.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{субл}} = (114,3 \pm 2,0) \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{субл}} = (273,8 \pm 7,5) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{исп}} = (51,4 \pm 1,7) \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{исп}} = (61,4 \pm 5,9) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Изучена температурная зависимость состава газовой фазы при термическом разложении молекул в вакууме, в присутствии в зоне реакции кислорода и водорода. Показано что температура начала разложения комплекса в вакууме 230 °С, а присутствии обеих газов понижается на ~80 °С. Предложены механизмы реакций.

ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ

Трубина С.В., Эренбург С.Б., Бауск Н.В., Беляев А.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
svt@niic.nsc.ru*

Разбавленные водные растворы нитрата платины давно используются при приготовлении высокодисперсных платиновых катализаторов на различных носителях. Однако, только сравнительно недавно появились работы, в которых получена информация о структуре многоядерных комплексов платины, которые существуют в азотнокислых растворах. Твердые фазы, выделенные из этих растворов, рентгеноаморфны и, по данным ИК-спектроскопии, содержат как ионный, так и координированный нитрат-ион.

Раствор нитрата платины получали растворением гексагидроксоплатиновой кислоты $H_2[Pt(OH)_6]$ в 14,4М HNO_3 . Для исследований были приготовлены два раствора с концентрацией платины $C_{Pt}=1,34M/л$ и $5,36 \cdot 10^{-3} M/л$.

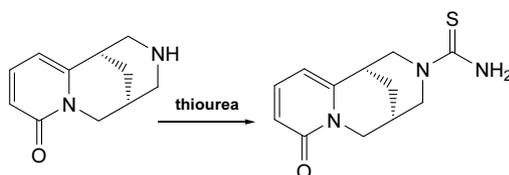
PtL_{III} EXAFS- и XANES- спектры растворов нитрата платины были получены с использованием СИ накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Спектры измерены с использованием двух методик регистрации: «на прохождение» и флуоресцентной. Обработка спектров осуществлялась в рамках программ DL_EXCURV 98 и FEFF 8.

По данным EXAFS-спектроскопии среднее координационное число Pt в разбавленном растворе близко к шести - 6.2 ± 0.4 , в концентрированном – к пяти - 4.8 ± 0.3 . Координированные атомы кислорода находятся на расстояниях $R_{Pt-O}=2.01 \text{ \AA}$ от атомов Pt и, в принципе, могут принадлежать различным лигандам, например, OH^- ; NO_3^- . К сожалению, EXAFS моделирование не позволяет определить вклады конкретных групп, участвующих в координации. Через мостиковые атомы кислорода атомы Pt соединяются с ближайшими атомами Pt, образуя многоядерные структуры различной конфигурации и ядерности. Среднее число атомов Pt, ближайших к данному, для раствора с высокой концентрацией близко к двум - $N_{Pt-Pt} = 2.2 \pm 0.3$, для разбавленного раствора - близко к трем - $N_{Pt-Pt} = 2.8 \pm 0.4$. Во всех случаях расстояния $R_{Pt-Pt} = 3.08 \text{ \AA}$. Заметное уменьшение интенсивности «белой линии» в PtL_{III} спектре поглощения раствора с большой концентрацией платины ($C_{Pt}=1,34M/л$) по сравнению с разбавленным раствором ($C_{Pt}=5,36 \cdot 10^{-3} M/л$) и реперным образцом гексагидроксоплатиновой кислоты $H_2[Pt(OH)_6]$ указывает на некоторое уменьшение электронной плотности на атомах платины в концентрированном растворе. Предлагается несколько возможных моделей структуры олигомерных комплексов платины в растворах.

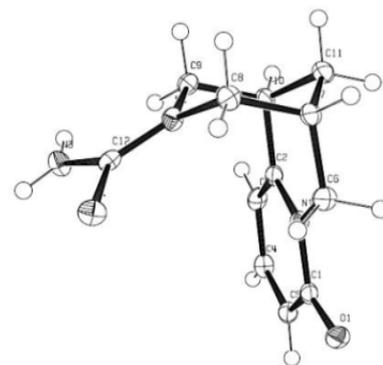
**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II), ПЛАТИНЫ(II)
И ПЛАТИНЫ(IV) С 8-ОКСО-1,5,6,8-ТЕТРАГИДРО-2Н-1,5-МЕТАНО-
ПИРИДО[1,2-А][1,5]ДИАЗОЦИН-3(4Н)-КАРБОТИОАМИДОМ**

Хисамутдинов Р.А., Минилбаева А.В., Цыпышева И.П., Муринов Ю.И., Юнусов М.С.
*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,
Уфа, Башкортостан, Россия
hisam@anrb.ru*

Тиомочевины, содержащие в качестве одного или нескольких заместителей фрагменты хиральных природных соединений, например, алкалоидов растения рода *Cinchon*, нашли широкое применение в качестве катализаторов для асимметрического синтеза. Взаимодействием хинолизининового алкалоида (-)-цитизина с тиомочевинной группой получен 8-оксо-1,5,6,8-тетрагидро-2Н-1,5-метано-пиридо[1,2-а][1,5]дiazоцин-3(4Н)-карботиоамид.



Структура синтезированного карботиоамида, представленная на рисунке, установлена на основании данных РСА, выполненного в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Исследованы комплексообразующие свойства реагента по отношению к некоторым металлам платиновой группы. Прямым методом из водно-диоксановой среды при различном соотношении металл :



реагент синтезирован ряд хлорокомплексов палладия(II), платины(II) и платины(IV). Установлен элементный состав комплексных соединений. Комплексы охарактеризованы методами ИК, электронной, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. На основании совокупности полученных данных предположен способ координации реагента к ионам металлов и установлена конфигурация внутренней координационной сферы комплексов. С помощью программы PASS для реагента рассчитаны виды наиболее вероятной нейробиологической и противоопухолевой биологической активности. Соединения, сочетающие в себе фрагмент алкалоида, способного блокировать митоз раковых клеток на стадии метафазы, и алкилирующее действие производных платины могут оказаться перспективными противораковыми средствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХИМ-5 РАН и гранта РФФИ № 09-03-00685-а.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА

¹Шаулина Л.П., ¹Соболева И.Н., ²Ермакова Т.Г., ²Кузнецова Н.П., ²Мячина Г.Ф.

¹*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

²*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия*
dekanat@chem.isu.ru, ermakova@irioch.irk.ru

Для концентрирования и разделения платиновых металлов в практике аналитических определений эффективно использование в качестве комплексообразующих сорбентов сополимеров на основе 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ). Сорбционная активность сополимеров определяется как условиями извлечения, так и донорными свойствами атома азота и сшивающего агента.

Приведены данные по изучению в статических условиях сорбционной активности сополимеров ВТ с дивиниловым эфиром диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ), дивинилсульфидом (ДВС) и дивинилбензолом (ДВБ) в различных соотношениях. Содержание азота и серы изменяется в пределах 10,64-40,01 и 2,72-28,74%. В интервале кислотности растворов соляной и серной кислот 1-7 М сорбция тетрахлоридного комплекса палладия (II) незначительно снижается, но остается постоянной для растворов азотной кислоты.

Сополимеры характеризуются высокой кинетикой сорбции: время установления равновесия – 15-45 мин, полусорбции – 3-14 мин. Расчет и анализ кинетических параметров показывают смешанодиффузионный тип кинетики. Предполагаемый механизм сорбции подтвержден данными элементного анализа и ИК, КР спектров. Значения сорбционной емкости, рассчитанные из кривых равновесного распределения, – 85-721 мг/г, величины коэффициентов распределения – $n \cdot 10^3 \div 10^5$. Наибольшие значения этих характеристик отмечаются для сополимеров ВТ с ДВЭДЭГ. Установлено влияние структуры сшивающего агента на сорбционные характеристики сополимеров.

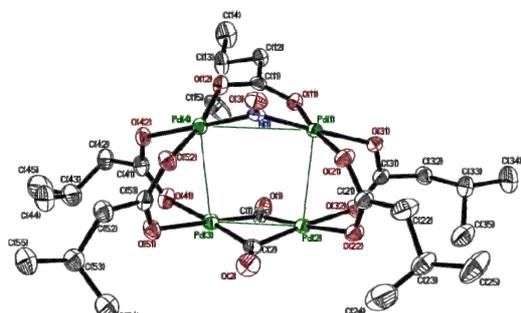
$[\text{PdCl}_4]^{2-}$ количественно извлекается в присутствии ионов Fe, Co, Cd, Ni, Cu при соотношениях Pd:ΣMe=1:200-400. Степень извлечения микроколичеств палладия из смеси 1 М растворов кислот HCl + HNO₃ и HCl + H₂SO₄ составляет 100%. Палладий элюируется из фазы сорбента раствором тиомочевины. Регенерированный сорбент может быть использован в нескольких циклах сорбция-десорбция. Сополимеры ВТ+ДВЭДЭГ применены для количественного сорбционно-атомно-абсорбционного определения палладия в катализаторах с предварительной пробоподготовкой, которая включала как обработку плавиковой кислотой, так и царскородочное разложение. Коэффициент вариации не превышает 9,1%.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ НИТРОЗИЛКАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ

Шишилов О.Н., Чураков А.В., Минаева Н.А., Ефименко И.А.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
oshishilov@gmail.com*

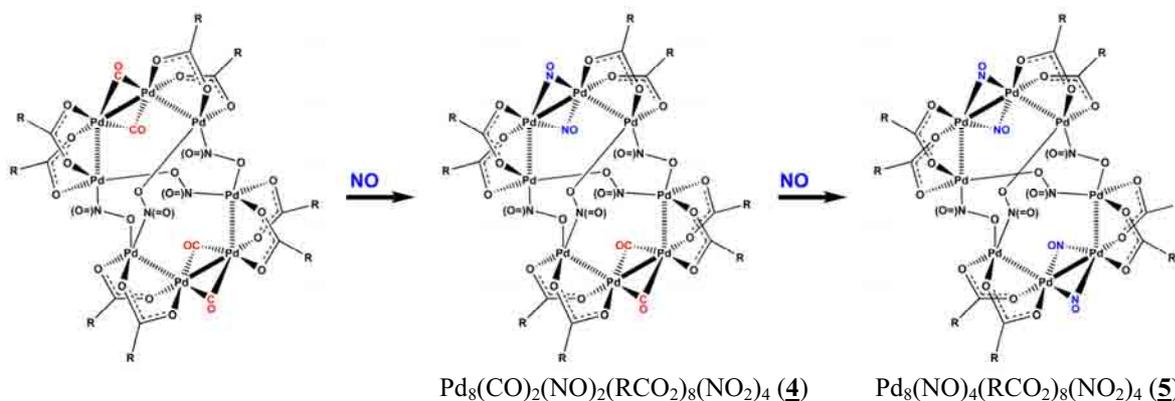
Несмотря на то, что нитрозильные комплексы большинства платиновых металлов представлены большим числом соединений (как, например, в случае рутения), информация о комплексах палладия с нитрозильным лигандом весьма ограничена. Ранее нами было показано, что взаимодействие карбонилкарбоксилатных кластеров палладия $\text{Pd}_6(\mu\text{-CO})_6(\mu\text{-RCO}_2)_6$ (**1**) с газообразным монооксидом азота в течение 25-50 часов



$\text{Pd}_4(\text{CO})_2(\text{NO})(\text{RCO}_2)_5$ (**3**)

ведет к образованию 8-ядерных кластеров $\text{Pd}_8(\mu\text{-CO})_4(\mu\text{-RCO}_2)_8(\mu\text{-NO}_2)_4$ (**2**), содержащих нитритные лиганды. Дальнейшие исследования показали, что на первом этапе взаимодействия комплексов **1** с NO в присутствии избытка соответствующей карбоновой кислоты были выделены новые 4-ядерные комплексы палладия состава $\text{Pd}_4(\mu\text{-CO})_2(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)_5$ (**3**), содержащие NO-группы, координированные по мостиковому типу. Согласно данным РСА, кластеры **3** имеют плоский трапециевидный металлоостов. Координационное окружение каждого атома Pd является плоскочувратным. Расстояние Pd-Pd во фрагменте $\text{Pd}(\mu\text{-NO})(\mu\text{-RCO}_2)\text{Pd}$ составляет 3.275-3.281 Å.

При увеличении времени реакции **1** с NO до 80-120 часов также были выделены соединения, содержащие как нитритные, так и мостиковые нитрозильные группы (**4** и **5**). На основании совокупности данных анализов им были приписаны следующие формулы:



Полученные результаты позволили предложить схемы трансформации полиядерных карбоксилатных комплексов палладия под действием NO.

Авторы выражают благодарность Президиуму РАН (программа № 18П7).

РЕНТЕГНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ-ИОНА

Юрьев Г.С., Шипачев В.А., Левченко Л.М.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

По данным ЯМР ^{19}F [1], предполагается, что в кристаллических решетках ион $[\text{PtF}_6]^{-2}$ вытянут по оси 4-го порядка и имеет 2 полярных и 4 экваториальных атома фтора. Изучение растворов гексафтороплатинатов в водных растворах показало, что ион $[\text{PtF}_6]^{-2}$ является правильным октаэдром [2-4]. Однако параметры ближнего порядка этого иона в растворах не были определены из-за ошибок Фурье-обращения в силу существования обрыва экспериментальной картины со стороны малых и больших дифракционных углов, а также оставался неясным вопрос о величине ассоциатов ионов.

Нами изучалась структура комплексного гексафтороплатинат-иона $[\text{PtF}_6]^{-2}$ в водных растворах с целью определения ближайших межатомных расстояний. Расстояния сравнивались с аналогичными в кристаллических соединениях с целью выяснения соответствия структур некристаллического состояния квазикристаллическому.

Экспериментальные дифракционные картины водных растворов H_2PtF_6 регистрировали на дифрактометре ДРОН-3 с применением монохроматизацией MoK_α излучения. Нормировка картин осуществлялась по соответствию их площади независимому рассеянию формульной единицы изучаемого вещества. Фурье обращения картин - ФРР (функции радиального распределения атомов) рассчитывали при контроле влияния обрыва функций со стороны больших углов дифракции и соответствия друг другу величины шагов по прямому и обратному пространствам. Теоретические расчеты дифракционных картин согласно модели, полученной на основании ФРР, проводили по известной зависимости Дебая, связывающей дифракцию с межатомными расстояниями.

Так как в [3] не сообщали о наличии малоугловых отражений, ответственных за ассоциацию ионов, дифракционные картины растворов H_2PtF_6 регистрировали с фиксацией всех деталей, зависящих от концентрации. По положению головного пика дифракционной картины в ФРР был определен размер $[\text{PtF}_6]^{-2}$ ($R \approx 4 \text{ \AA}$), а из его площади определено координационное число Pt по F и установлен октаэдрический ближний порядок иона $[\text{PtF}_6]^{-2}$ в первой координационной сфере (КС). Из положения 1-ой КС определено межатомное расстояние $r_1(\text{Pt-F}) = 1.94 \text{ \AA}$, которое превышает $r(\text{Pt-F}) = 1.91 \text{ \AA}$ в кристалле. Симметричность первого пика и отсутствие разделение первой КС на две в нашем случае указывало на симметричное расположение всех фтор-лигандов в ионе. Определены расстояния во 2-ой КС - $r_2(\text{F-F}) = 2.89 \text{ \AA}$ (соответствуют цис-положениям) и в 3-ей КС - $r(\text{F-Pt-F}) \approx 4 \text{ \AA}$ - в транс-положениях между атомами фтора.

В экспериментальной дифракционной картине со стороны малых дифракционных углов в концентрированных растворах H_2PtF_6 выявлено наличие дополнительного отражения, по положению которого определен размер $R \approx 9 \text{ \AA}$, что отвечает наличию молекулярного димера из двух $[\text{PtF}_6]^{-2}$, связанных между собой Н-связями воды. Согласно межатомным расстояниям в структуре $[\text{PtF}_6]^{-2}$, рассчитанная дифракционная картина независимо дифрагирующих ионов (не ассоциированных) отличалась от экспериментальной по характеру. Существование свободной воды в растворе установлено по наличию ее независимой дифракции вне зависимости от концентрации раствора.

1. Габуда С.П., Земсков С.В / Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. Новосибирск, Изд-во СО АН .СССР Наука, 1978, С.81.
2. Evans O.F. et.al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1975, P. 1238-1243.
3. Maeda M. et.al. Bull. Chem. Soc. Japan. 1979, V. 48(11), P.3193-3196.
4. Vaugan H.A. et.al. J. Amer. Chem. Soc. 1950, V.72(12), P.5477-5486.

Секция 1

Химия соединений платиновых металлов и золота

Заочные доклады

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

- ¹Акинфиев Н.Н., ²Баранова Н.Н., ²Воронин М.В., ¹Зотов А.В., ³Колодина П.Г.,
¹Королева Л.А., ³Криставчук А.В., ^{2,3}Осадчий Е.Г., ³Полотнянко Н.А.,
²Столярова Т.А., ¹Тагиров Б.Р., ¹Шикина Н.Д., ^{3,4}Ходаковский И.Л., ^{2,3}Чареев Д.А.
¹*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
 минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия*
²*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия*
³*Международный Университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна, Россия
 polot.nat@gmail.com*
⁴*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

Система взаимосогласованных термодинамических величин для палладия и его соединений [PdO_(к), Pd(OH)_{2(аморфн.)}, халькогениды палладия, ион Pd²⁺, гидроксокомплексы, хлоридные и гидросульфидные комплексы в состоянии водного раствора] необходима для физико-химического моделирования многих природных и техногенных процессов в широких интервалах температур и давлений.

В докладе проведен критический анализ достоверности опубликованных в литературе результатов многочисленных экспериментальных определений термодинамических свойств указанных выше соединений палладия, а также даны результаты новых экспериментальных исследований, проведенных авторами доклада различными методами (низкотемпературная и высокотемпературная калориметрия, измерения ЭДС, растворимость и спектроскопия).

Согласование имеющейся термодинамической информации позволило существенно расширить и уточнить рекомендации термодинамических величин, данные в фундаментальных справочниках для палладия и его соединений.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПОРОШКИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛОВОМ

Антонов Г.Д., Симанова С.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
antonoveg@inbox.ru*

Высокодисперсные порошки металлов широко применяются для различных целей, в том числе в качестве катализаторов во многих процессах. Для получения полиметаллических порошков широко используется способ термического разложения двойных комплексов, содержащих в катионной и анионной форме различные металлы.

В настоящей работе исходными соединениями для получения порошков являлись водные растворы 3М HCl, содержащие комплексы $[M(SnCl_3)Cl_3]^{2-}$, $[M(SnCl_3)_2Cl_2]^{2-}$, $[M(SnCl_3)_5]^{3-}$, M – Pt(II), Pd(II); $[Rh(SnCl_3)Cl_5]^{3-}$, $[Rh(SnCl_3)_2Cl_4]^{3-}$, $[Rh(SnCl_3)_5Cl]^{3-}$ [1]. Восстановление M-Sn комплексов осуществляли с помощью цинка. Образующиеся мелкодисперсные порошки выдерживали в растворе 3М HCl при 20⁰С и при нагревании на водяной бане в течение нескольких часов. Состав порошков определяли химическим анализом на металл и олово и на рентгеновском микроанализаторе Link 860. Выходы порошков составляли практически 100%.

Состав порошков практически не зависит от природы металла и определяется мольным соотношением Sn(II):M в исходных растворах. При соотношениях Sn(II):M = 1:1 образуются порошки состава M-Sn_{0,7-0,8}, при соотношениях 2:1 содержание Sn в порошках увеличивается до M-Sn_{1,5-1,7}. При соотношениях Sn:M = 5:1, образуются порошки состава M-Sn_{3,6-3,8}. После длительного(5-7 ч.) нагревания на водяной бане в 3М HCl содержание олова в порошках M-Sn_{3,6-3,8} снижается до M-Sn_{1,5-1,7}. Высокодисперсные порошки с ббльшим содержанием олова можно получать из растворов с исходными соотношениями Sn(II):M до 20:1.

Дисперсный анализ M-Sn порошков проводили на растровом электронном микроскопе JSM-35CF. Средний размер частиц составляет 30-40 нм, форма частиц квазисферическая, присутствуют агломераты. Порошки оказались рентгеноаморфными. Термогравиметрический анализ порошков, проведенный на воздухе, свидетельствует о том, что при 300-320⁰С происходит окисление олова. Из дифрактограммы отожженного на воздухе до 1000⁰С порошка Pd-Sn_{1,5-1,7}, полученной на приборе Дифрей (на Cu-Kα излучении), видно, что олово частично окисляется до SnO₂. В порошке присутствует вторая фаза в виде соединения Pd₃Sn. Дисперсность порошков при этом практически не изменяется.

[1] Kukushkin Yu.N., Antonov P.G. Chem. Rev. Sov. Rev. B. Chem. 1987. V.10. p. 275- 318.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЙ-ОЛОВЯННЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Антонов Г.Д., Симанова С.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
antonoveg@inbox.ru*

Высокодисперсные порошки платиновых металлов, благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, находят применение в микроэлектронике, в медицине, в качестве катализаторов. Поэтому новые методы получения полиметаллических порошков представляют интерес. В качестве исходных соединений для получения биметаллических Pd-Sn порошков использовали комплексы Pd(II) с Sn(II) в растворах 3М H₂SO₄. Комплексы характеризуются полосой переноса заряда в ЭСП при 280 нм, изомерным сдвигом ($\sigma = 1.80$ мм/с) в γ -резонансных (¹¹⁹Sn) спектрах [1]. Для восстановления Pd-Sn комплексов использовали реакцию цементации цинком. В результате реакции образуются биметаллические мелкодисперсные порошки, состав которых устанавливали химическим анализом на оба металла и на рентгеновском микроанализаторе Link 860. Состав порошков зависит от мольного соотношения Sn(II):Pd(II) в исходных растворах. При соотношениях 2:1 содержание Sn в порошках составляет Pd-Sn_{1.5-1.7}, а при соотношениях Sn:Pd = 5:1, образуются порошки состава Pd-Sn_{3.5-3.6}.

В разбавленных ($C_{Pd} = 10^{-5}$ м/л) растворах Pd-Sn комплексов в 3М H₂SO₄ с соотношениями Sn(II):Pd(II) < 2:1 медленно происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция. В оптических спектрах наблюдается сдвиг полосы переноса заряда в коротковолновую область от 280 до 260 нм и рост изомерных сдвигов в ЯГР (¹¹⁹Sn) спектрах от 1.80 до 2.00 мм/с. Процесс завершается образованием мелкодисперсных порошков состава Pd₃Sn. Роль восстановителя выполняют лиганды Sn(II). Стехиометрия реакции соответствует схеме: $3Pd^{II}Sn^{II}_2 = Pd^0_3Sn^0 + 4Sn(IV) + Sn(II)$.

Дисперсный анализ порошков проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35CF. Средний размер частиц Pd₃Sn составляет 120 нм, Pd-Sn_{1.5-1.7} - 90 нм, а частиц Pd-Sn_{3.5-3.6} - 60 нм. Порошки Pd₃Sn являются аморфными, а Pd-Sn_{1.5-1.7} и Pd-Sn_{3.5-3.6} характеризуются более выраженной кристалличностью, их агрегированные образования имеют дендритоподобную структуру.

[1] Антонов П.Г., Агапов И.А., Журнал общей химии. 1999. Т. 60. Вып.11, с. 2421-2425.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn ПОРОШКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Антонов Г.Д., Симанова С.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
antonoveg@inbox.ru*

Биметаллические нанопорошки, содержащие благородные металлы, привлекают все большее внимание исследователей, благодаря их уникальным физикохимическим свойствам. Среди перспективных методов получения металлических порошков рассматривается термолиз двойных комплексов. В настоящей работе для получения биметаллических Pd-Sn порошков использовали электрохимическое восстановление Pd-Sn комплексов. Исходными соединениями для получения порошков являлись водные растворы 3М H₂SO₄ и цитратного буфера (0.25 М Na₃Citr + 0.5М H₃Citr, 1:1 по объему, pH = 6), содержащие комплексы Pd(II) с лигандами Sn(II) [1]. Исходные мольные соотношения Sn(II):Pd варьировали от 2 до 5 и более. В качестве материала катода использовали Cu и Ni. Концентрация Pd в растворе составляла 0.02-0.03 моль/л, плотность тока – 0.1 А на см². Электролиз проводили в ячейке без диафрагмы. Выход порошков в среднем составлял 70-80 %, так как незначительное количество Pd оставалось в растворе, а часть восстановленной формы Pd-Sn комплекса расходовалась на образование покрытия материала катода.

Образующиеся мелкодисперсные порошки выдерживали в растворе 3М HCl при 20⁰С в течение нескольких часов. Состав порошков определяли химическим анализом на палладий и олово и на рентгеновском микроанализаторе Link 860. Состав порошков зависит от мольного соотношения Sn(II):Pd в исходных растворах цитратного буфера. При соотношениях Sn(II):Pd = 2:1 образуются порошки состава Pd-Sn_{1.6-1.7}, а при соотношениях 5:1 состав получаемых порошков соответствует формуле Pd-Sn_{2.8-3.0}. Из растворов 3М H₂SO₄, независимо от исходных соотношений Sn(II):Pd, выделяются порошки с соотношением Sn(II):Pd ≈ 1:1.

Дисперсный анализ порошков проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-35CF. Средний размер частиц составляет 30-40 нм, различимы также 2 типа кристаллов: игольчатые (100-150 нм) и квазисферические (30-40 нм). Порошки в значительной степени агломерированы. Дифрактограммы маловыразительные и свидетельствуют об аморфном состоянии порошков.

[1] Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Ж. неорган. химии. 1986. Т. 35. № 1. С. 137-140.

**РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ
К МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫМ НИТРИЛЬНЫМ
И ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМ СУБСТРАТАМ**

Бокач Н.А., Критченков А.С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Старый Петергоф, Россия
bokach@nb17710.spb.edu*

Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения (1,3-ДЦП) лежат в основе одного из важнейших способов генерирования пятичленных циклических систем. В реакциях 1,3-ДЦП нитрилы, по сравнению с другими диполярофилами, относительно малореакционноспособны. Одним из перспективных методов повышения реакционной способности субстратов RCN является координация к металлоцентру (платине или палладию). Координированные нитрилы способны вступать в реакции с диполями пропаргил/алленил-анионного типа (с органическими и неорганическими азидами, и нитрилоксидами), и такие реакции протекают в существенно более мягких условиях, чем ДЦП без использования металлоцентра. Координация делает возможными реакции нитрилов с диполями аллил-анионного типа, которые не протекают в отсутствие металлоцентра (например, с нитронами, оксазолин-*N*-оксидами и имидазолин-*N*-оксидами). Накопленный за последнее десятилетие материал по изучению реакций 1,3-диполей аллил-анионного типа (нитроны, нитронаты, оксазолин-*N*-оксиды и имидазолин-*N*-оксиды) с субстратами, содержащими металлоактивированную группу $C\equiv N$, позволяет провести анализ и систематизацию факторов, определяющих протекание реакции ЦП к нитрилам в присутствии металлоцентра.

В докладе обсуждаются следующие моменты:

- Активация нитрильных субстратов в реакциях с диполями аллил-анионного и пропаргил/алленил-анионного типа на примере координации к платине(II и IV);
- Зависимость степени активации от природы нитрильного субстрата (сравнение реакционной способности координированных алкил-, арилнитрилов и диалкилцианамидов);
- Стереоселективность металлопромотируемого 1,3-ДПЦП нитронов к нитрилам;
- Роль металлоцентра в стабилизации продуктов реакции;
- Выделение образующихся гетероциклов в ходе реакции замещения лигандов.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», мероприятие 1.3.1 (госконтракт П1294 от 09.06.2010).

CLASSICAL AND NON-CLASSICAL ACYCLIC AMINOCARBENES AS CATALYSTS FOR CROSS-COUPLING REACTIONS

¹Kukushkin V.Yu., ¹Luzyanin K.V., ²Boyarskiy V.P. , ¹Balova I.A., ¹Sorokoumov V.N.

¹*Department of Chemistry, Saint-Petersburg State University, Stary Petergof, Russia*

²*Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, TU Lisbon,
Lisbon, Portugal*

kukushkin@VK2100.spb.edu

Heteroatom-stabilized carbene complexes (e.g., *N*-heterocyclic carbenes) have acquired a high importance in modern organometallic chemistry. In particular, these species are prominent in organometallic catalysis for, for instance, hydrosylation of alkenes and diversity of cross-coupling reactions (e.g., Heck, Suzuki–Miyaura, Sonogashira, Kosugi–Migita, and Stille). Two general main approaches for the preparation of such carbene complexes include (i) a direct complexation of pre-prepared free carbenes (or typically generated *in situ* from their precursors and a base) to a metal center, and (ii) a metal-mediated nucleophilic addition or a 1,3-dipolar cycloaddition to isonitriles.

In the framework of our on-going project on metal-mediated transformations of organic substrates, we focused our attention on generation of various novel aminocarbenes via nucleophilic addition of imines and hydrazones to isonitriles and found that this approach provides an attractive route to a library of hindered and unhindered acyclic metallacarbenes. Furthermore, a strict control of the ratio between the metal species and the carbene ligands (which are generated via a stoichiometric reaction) ensures the preparation of well-defined complexes avoiding additional workup.

This report provides a synthetic, structural, and mechanistic overview of the recent advances in the field of metal-mediated transformations of isonitriles with a particular emphasis addressed to the activation of the C≡N moiety toward the addition of protic nucleophiles and dipoles. We also report that the aminocarbene complexes generated in the reaction exhibit (i) a very high, the so-called homoeopathic catalytic activity in Suzuki–Miyaura and Sonogashira cross-couplings; (ii) important substituent-dependent luminescent properties. All these results will be uncovered in the report.

Acknowledgements. This project has been supported by Federal Aimed Program “Personnel”, direction “Inorganic and Coordination Chemistry. Analytical Chemistry of Inorganic Compounds” in the framework of subprogram 1.2.1 (contract P676 from 20.05.2010), Russian Fund for Basic Research (grant 09-03-12173-ofi_m), and Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal – Project PTDC/QUI-QUI/098760/2008.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СЕРО- И СЕРОАЗОТ-СОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА

*Симанова С.А., Афонин М.В., Бурмистрова Н.М., Панина Н.С.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия
1200551@rambler.ru*

Гетероцепные серо- и сероазотсодержащие сорбенты относятся к перспективному классу материалов, пригодных для концентрирования платиновых металлов. Наличие гетероатомов в составе матрицы придают им свойства полимерных лигандов.

Особенности сорбционного концентрирования платиновых металлов из солянокислых (0.1-4.0 М HCl) и хлоридных (0.1-4.0 М NaCl) растворов исследованы на примере извлечения хлорокомплексов палладия(II), родия(III), иридия(III) и иридия(IV) ($C_M = 3$ ммоль/л) гетероцепными серо- и сероазотсодержащими сорбентами – полиметиленсульфидом $-(CH_2-S)_n-$ (~60 масс. % серы) и олигомером – «МИТХАТ» (~12 масс. % азота и ~47 масс. % серы), в которых гетероатомы равномерно распределены в матрице сорбента.

Кинетические и емкостные характеристики полиметиленсульфида изучены в двух формах – воздушно-сухой (сорбент I) и насыщенный водой - сорбент (II) (содержащий до 80 масс. % воды). Установлено, что сорбент(II) извлекает хлорокомплексы Pd(II), Rh(III), Ir(III) и Ir(IV) с большей скоростью и с большей сорбционной емкостью, по сравнению с сорбентом(I), в интервале температур от 20 до 90 °С как из растворов HCl так и NaCl. Исходная форма полиметиленсульфида мало влияет на сорбционное извлечение хлорокомплексов родия(III). Важно отметить, что сорбционные характеристики полиметиленсульфида по отношению к родию(III) выше в растворах NaCl. Сорбционная емкость (СЕ) сорбента(II) из солянокислых растворов (0.5 М HCl, 76 °С, время сорбции 60 мин.) составляет для Pd(II) – 1.4 ммоль/г, для Rh(III) – 1.0 ммоль/г, для Ir(III) и Ir(IV) – 0.85 ммоль/г.

Так как сорбент МИТХАТ растворяется в растворах HCl и NaCl, то взаимодействие солянокислых и хлоридных растворов K_2PdCl_4 , Na_3RhCl_6 , K_3IrCl_6 и K_2IrCl_6 с этим сорбентом сводится к образованию и выделению из растворов малорастворимых соединений, в случае Pd(II) - при 20 °С, а для остальных металлов - при нагревании 70-80 °С.

Совокупность данных элементного анализа, РФЭС, ЭСП, ИК спектроскопии свидетельствует о том, что образующиеся при сорбции полиметиленсульфидом и сорбентом МИТХАТ соединения являются меркаптотиоэфирными комплексами плоскоквадратного типа для Pd(II) и октаэдрического – для Rh(III) и Ir(III). Методом РФЭС установлено, что в процессе сорбции Ir(IV) восстанавливается до Ir(III). При взаимодействии хлорокомплексов платиновых металлов с МИТХАТ-ом на первой стадии происходит протонирование третичного азота и образование ониевого соединения, сопровождающееся далее гетеролитическим разрывом связей C-S и C-N и образованием меркаптотиоэфирных комплексов. Квантовохимические расчеты методом DFT подтвердили правомочность предложенной схемы образования полимерных меркаптотиоэфирных комплексов.

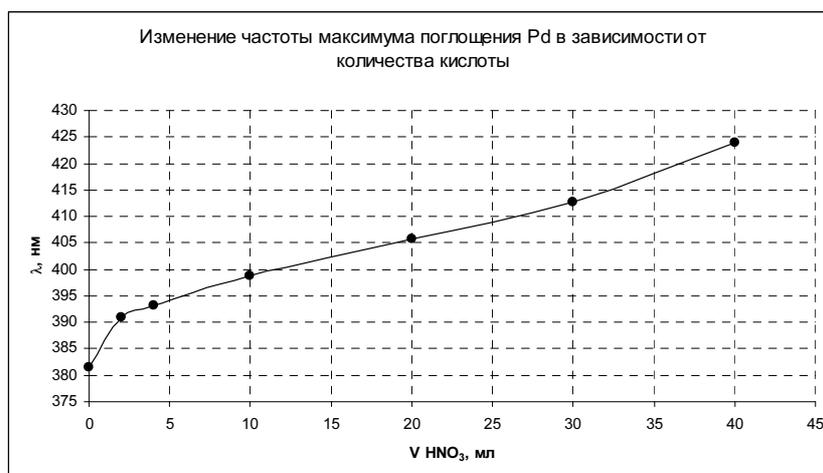
ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Скороходов В.И., Радионов Б.К., Маковская О.Ю.

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

В процессе аффинажа серебра при растворении сплава Доре часть платиноидов переходит в раствор, что создает проблемы при дальнейшем катодном осаждении серебра. Для эффективного сорбционного удаления палладия необходимо знать, в составе какого комплексного иона он присутствует.

Особенности ионного состояния палладия в растворах азотной кислоты ярко проявляются при его сорбционном извлечении ионитами с ионогенными группами различной природы. В связи с тем, что в слабокислых растворах палладий преимущественно находится в катионной форме, то он поглощается универсальными сульфокатионитами. В сильнокислых растворах, по мере изменения ионного состояния, сорбция палладия на катионитах подавляется, и наблюдается эффективное поглощение анионитами. При увеличении концентрации азотной кислоты происходит трансформация комплексных ионов от $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ до $[Pd(NO_3)_4]^{2-}$. Это подтверждается изменением характера спектров поглощения палладиевых растворов в зависимости от содержания азотной кислоты в растворе.



Наблюдается смещение максимума поглощения, что можно объяснить только увеличением доли нитрат-ионов, связанных с палладием. Это также подтверждается и сорбционными исследованиями. При низкой кислотности палладий хорошо поглощается катионитами. Сорбенты, имеющие анионообменные группы поглощают палладий в широком диапазоне кислотности, вплоть до 10 н. Можно предположить, что сорбционное поведение платины будет схожим. Для детального рассмотрения МПГ в азотнокислом растворе необходимо изучить влияние нитрит-ионов. Результаты работы позволяют использовать электронные спектры для аналитического определения платины и палладия в различных растворах.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНС-ДИХЛОРОДИАМИННЫХ
КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНАМИ
И ПОЛУЧЕНИЕ НАНО МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Старков А.К., Кирик С.Д.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
kaz@icct.ru*

В настоящее время установлено, что при замещении NH_3 - лиганда на некоторые алифатические амины образуются соли транс- $[\text{Pt}(\text{L})(\text{L}^1)\text{Cl}_2]$, где L и L^1 – амины, обладающие противоопухолевой активностью в диапазоне активности соли цис- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Поэтому комплексные соединения транс-конфигурации по-прежнему представляют большой интерес в продолжающихся исследованиях новых платиновых противоопухолевых лекарственных средств. Кроме того, при термическом разложении этих соединений наблюдается образование нано порошков, которые могут быть использованы в химической промышленности в качестве композитов, покрытий и катализаторов. Поэтому проблема физико-химического изучения основ их получения ориентированная на повышение качества комплексов выдвигает синтез и идентификацию индивидуальных комплексов транс-конфигурации на новый уровень.

Разработаны новые способы синтеза транс- $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$, где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, позволяющие повысить выход и чистоту основных продуктов.

Для доказательства индивидуальности и строения комплексных соединений транс- $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$, где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, использовали методы элементного анализа, РФА, ИК-спектроскопии, УФ-спектрофотометрии.

Изучена растворимость этих соединений при $t = 20^\circ\text{C}$ в 0,5 М растворе КСl.

Для транс- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ растворимость составляет $3,31 \cdot 10^{-3} \pm 0,04 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для транс- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ - $1,26 \cdot 10^{-3} \pm 0,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для транс- $[\text{Pt}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ - $4,94 \cdot 10^{-5} \pm 0,26 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Проведено термическое разложение транс- $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$ при температурах 200°C , 240°C , 280°C и получены порошки платины. Для определения структуры и размеров полученных порошков использовали рентгенофазовый анализ и электронно-микроскопический анализ. Было установлено, что размер частиц для транс- $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ изменяется от 68 Å до 120 Å, для транс- $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ от 46 Å до 133 Å, для транс- $[\text{Pt}(i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ от 39 Å до 115 Å, в зависимости от температуры в указанном интервале.

Электронно-микроскопический анализ показал, что распределение частиц порошка платины в пространстве равномерное и однородное по своему среднему размеру.

Определена область и условия образования нано материалов, полученных из транс- $[\text{PtA}_2\text{Cl}_2]$, где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_2$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, с минимальными размерами частиц.

**СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ
ПРИ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЕГО МИКРОКОЛИЧЕСТВ В РАСТВОРАХ**

Тихонова Л.П., Хаврюченко В.Д, Сварковская И.П., Псарева Т.С.
*Институт сорбции и проблем эндоэкологии
Национальной Академии Наук Украины, Киев, Украина
psareva@ispe.kiev.ua*

Микроколичества палладия(II) на различных углях, полученные в результате их селективной сорбции из одно- и многокомпонентных растворов, катализируют реакцию окисления хлорид-ионов марганцем(III), что было использовано для разработки сорбционно-каталитического метода определения палладия. На основании зависимости между характеристиками активированных углей-сорбентов и каталитическим действием сорбированного на угле палладия в индикаторной реакции было показано, что только палладий, не восстановленный углем до металла, сохраняет свои каталитические свойства.

Подтверждение высказанных положений было получено при использовании квантово-химических расчетов (PM6, *ab initio*) соответствующих систем. На примере исследования взаимодействия кластера $C_{96}H_{24}$ и $[PdCl_2(H_2O)_2]$ показано, что углеродные кластеры, ограниченные водородом, не реагируют с комплексными соединениями палладия. Образование комплекса палладия с π -сопряженной системой углеродной матрицы маловероятно. Активированная графеновая плоскость (частично без водородного окаймления) может реагировать в кислом растворе с $H_2[PdCl_4]$ как восстановитель. Однако, угли с функциональными группами (COOH, $>C=O$, OH) (окисленный азотсодержащий синтетический уголь *SKNO*) и активированный уголь с низкокоординированными атомами углерода (*AA2(H_2O)*) могут реагировать с $[PdCl_2(H_2O)_2]$ по механизму ионного обмена с выделением молекулы HCl и присоединением молекулы воды в виде HO^- группы и протона, при этом палладий(II) координируется с углеродной матрицей без изменения заряда. В этом случае возможно образование поверхностного комплекса палладия(II), сохраняющего хлоридные лиганды, которые далее могут служить мостиками при образовании промежуточного комплекса с хлоридом марганца(III), как это предполагается по механизму каталитической реакции.

Авторы благодарят Украинский Научно-технологический центр за поддержку работы в рамках проекта 4819.

Секция 2

Аналитическая химия платиновых металлов и золота

Устные доклады

ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ

Авдеев Д.В., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Золотухина Г.Ф.
Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, Россия
d_avdeev@itig.as.khb.ru

Высокоуглеродистые породы («черные сланцы») являются носителем нового типа благороднометалльного оруденения, в настоящее время недостаточно изученного и не вовлеченного в промышленное освоение. Отсутствие надежных сертифицированных методов определения в них валовых концентраций золота и платиноидов делает невозможной оценку запасов, параметров извлекаемости полезных компонентов и разработку технологий их выделения. Целью данной работы является сравнение эффективности различных методов анализа концентраций благородных металлов в высокоуглеродистых горных породах.

Содержания золота и платиноидов в графитсодержащих породах сутырской толщи (Буреинский массив, Дальний Восток России), определенные различными методами, показаны в таблице.

Таблица 1. Данные анализов различными методами, г/т

Элемент	Полуколичественный рентгеноспектральный (ФГУП Дальгеофизика)	ICP-MS (ИТиГ ДВО РАН)		ICP-MS со сплавлением с NiS + соосаждение с Те (НИГИ, Индия)	Пробирный (ФГУП Дальгеофизика)	Эмиссионная масс-спектрометрия (ИОЧМ РАН)	ААС после плазменной плавки (ООО Афинор)	Нейтронная активация с облучением от лабораторного источника (ИХ ДВО РАН)	Нейтронная активация с облучением в реакторе (ФГУП ГХК)
		Кислотное разложение + соосаждение с Те	кислотное разложение в микроволновом поле + соосаждение						
Au	до 0,1	до 0,34	0,2-1,3	до 1,43	до 0,01	11-76	30-47		0,022
Pt	до 0,04	до 0,01	0,02-0,6	до 0,07	<0,03	1,2-27	99-105		12-55
Pd	до 0,01	до 0,03	до 0,3	до 0,09	до 0,02	8-80	45-48	Сумма	
Os				до 0,02		4,2-22		Au+PGE	
Re				до 0,21		1,6-10,4		39-100	0,21
Ir			до 0,1			2,2-16			
Ru			до 0,02	до 0,01		1-25			11

Из таблицы видно, что методы, предполагающие кислотное и пробирное разложение образцов, показывают очень низкие содержания благородных металлов, в то время как нейтронная активация, эмиссионная масс-спектрометрия с источником тлеющего разряда и спектральный анализ после плазменной плавки обнаруживают существенно более высокие их концентрации. Мы полагаем, что в случае кислотного и пробирного разложения причина этого явления состоит в исключительной устойчивости металлоорганических

соединений, в состав которых, по нашим данным, входят благородные металлы. Кроме того, согласно [1] не исключено присутствие значительного количества благородных металлов (особенно платины) в составе графита и других углеродистых минералов породы на атомарном или молекулярном уровне (вхождение в кластеры и др.), которые трудно поддаются кислотному и термическому вскрытию без риска потери золота и платиноидов. По-видимому, на данные анализов может также существенно влиять неравномерность распределения благородных металлов в объеме черносланцевой толщи.

[1] Матвиенко В.Н, Калашников Ю.Д., Нарсеев В.А. Кластеры - протоформа нахождения драгметаллов в рудах и минерализованных породах // Руды и металлы. 2004. № 5. С. 28-36.

**АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ,
МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Болдырева Н.Н., Малахов В.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
boldnn@catalysis.ru*

Для приготовления катализаторов используют – в различных сочетаниях и количественных соотношениях – почти все элементы Периодической системы, в том числе и платиновые металлы. В состав отдельных катализаторов может входить и 1, и более 10 химических элементов. Необходимость в химическом анализе катализаторов возникает на всех этапах их создания и эксплуатации. Для анализа таких разнообразных объектов целесообразно использовать методы атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для эффективного осуществления процесса химического анализа важно знать химико-аналитические свойства анализируемых веществ, от которых зависит процесс пробоподготовки. К таким свойствам относятся удельная масса, температура плавления, кипения, твёрдость, пластичность, структура, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства, термическая устойчивость, гигроскопичность, летучесть жидких фаз и возгонка твёрдых, скорости растворения в воде и минеральных кислотах, в плавнях при высокой температуре, а также поведение элементов в источниках спектрального возбуждения. От всех этих свойств веществ зависит выбор способов подготовки проб к анализу и методов измерения концентрации элементов.

Настоящий доклад посвящен методикам измерения концентрации платины, палладия, золота, родия, рутения, осмия и иридия в гомогенных и гетерогенных катализаторах методом АЭС-ИСП. В работе приведены способы пробоподготовки объектов, условия измерения концентраций элементов на атомно-эмиссионном спектрометре ОРТИМА 4300DV, а также сделаны выводы по проблемам правильности получаемых результатов и по проблемам унификации методик. Приведены концентрации драгметаллов, надежно определяемые с помощью предложенных методик.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА

Бухбиндер Г.Л.

*Представительство Intertech Trading Corporation (США), Красноярск, Россия
intertech@online.nsk.su*

Для определения макроколичеств золота с высокой точностью может быть использована атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Во многих случаях ее применение может оказаться более удобным, чем использование метода пробирной плавки.

Существует стандартизованный АЭС-ИСП метод определения золота при его содержании более 99,90% - ISO 15093:2008 – по разнице между 100% и суммой определяемых примесей в золоте.

Применение калибровки в относительных концентрациях в методе АЭС-ИСП позволяет расширить диапазон определяемых содержаний золота от 50 до 100%. Калибровка в относительных концентрациях требует, чтобы были определены все компоненты пробы, и чтобы золото было выбрано в качестве внутреннего стандарта. Для реализации калибровки в относительных концентрациях и получения точности, сравнимой с точностью пробирной плавки, необходимо выполнение следующих условий: использование CID детектора для обеспечения истинно одновременного измерения интенсивностей линий золота и всех компонентов пробы, генератор должен обеспечивать стабильность плазменного разряда не хуже 0,1% отн.

Максимально возможная точность была достигнута на спектрометрах iCAP 6500 с приставкой искрового пробоотбора SSEA производства Thermo Fisher Scientific (США). Использование искрового пробоотбора позволяет избежать проблем, которые возникают при растворении проб золота с высоким содержанием серебра и/или трудно растворимых благородных металлов: иридия, рутения и родия.

Точность определения золота в диапазоне содержаний от 50 до 99,50% не хуже 0,01%, а диапазоне содержаний от 99,50 до 99,99% не хуже 0,002%.

Созданный метод был использован при прохождении тестов при регистрации предприятий на Лондонской Бирже Металлов.

**ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ НЕРАСТВОРИМОГО УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА
ИЗ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ СЧС-1 И СЛГ-1
ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ**

Васильева И.Е., Развозжаева Э.А., Малюгин В.М., Шабанова Е.В.
Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия
vasira@igc.irk.ru

В настоящее время установлено, что в обогащении черносланцевых пород благородными металлами (БМ) участвует органическое вещество. Однако низкие содержания, одновременное присутствие разнообразных по составу и размерам минеральных форм БМ, в том числе связанных с органическим (углеродистым) веществом, приводят к получению несопоставимых аналитических результатов. Для градуировки методик и контроля правильности результатов анализов были созданы государственные стандартные образцы состава черных сланцев месторождения Сухой Лог – СЧС-1 (ГСО № 8549-04) и СЛГ-1 (ГСО № 8550-04), что, тем не менее, не привело к улучшению ситуации с разбросом данных.

Изучение процедур пробоподготовки, предваряющих инструментальный анализ, показало, что значительные различия в результатах, главным образом, связаны со стадиями термической и кислотной обработки углеродистых пород. Поэтому для уточнения данных о содержании БМ в черносланцевых породах, нами были выбраны и использованы такие приемы предварительного выделения фаз нерастворимого углеродистого вещества (НУВ) и анализа концентратов НУВ, которые исключают влияние операций, приводящих к потерям БМ.

В качестве модельных объектов было использовано вещество ГСО СЧС-1 и СЛГ-1. Воспроизводимость процедуры флотационного концентрирования НУВ составила $\approx 30\%$. В концентратах НУВ содержание $C_{\text{орг}} = 45-75$ мас. %. Коэффициент концентрирования ≈ 1500 . Для прямого определения БМ в НУВ использован метод атомно-эмиссионного анализа по способу полного испарения 10 мг концентрата в дуге постоянного тока. Спектральная установка включала спектрограф ДФС-458 с МАЭС, генератор "Везувий-2". Градуировка методики выполнена по золоторудным ГСО, комплекту СОП СОГ-13 и их смесям. Содержание Ag, связанного с НУВ, для обоих образцов не превышает 1-1,5 % от аттестованного. Для золота эти значения меняются от 3-5 % для СЛГ-1 до 20-25 % для СЧС-1. Присутствие связанных с НУВ форм Au объясняет его потери при анализе ГСО с использованием процедур кислотного разложения с нагреванием или пробирной плавки.

Работа выполнена при поддержке ФАНИ, госконтракт № 02.740.11.0324

НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АНАЛИЗА С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

¹Васильева И.Е., ¹Шабанова Е.В., ¹Бусько А.Е., ¹Кунаев А.Б.,

²Лабусов В.А., ²Гаранин В.Г., ²Борисов А.В.

¹Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия

²ООО "ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск, Россия
vasira@jgc.irk.ru

Теоретические основы и аппаратура для сцинтилляционного анализа были разработаны более 40 лет назад иркутскими спектроскопистами под руководством Я.Д. Райхбаума. При сцинтилляционном анализе регистрируется количество и интенсивность вспышек на длинах волн спектральных линий элементов, из которых состоит частица дисперсной пробы. Метод обеспечивает прямое определение золота, серебра и платиновых металлов и оценку размеров их микродисперсных частиц в геологических пробах, включая трудноскрываемые горные породы и руды сложного состава, при геохимических поисках благороднометалльных месторождений. Практическое применение сцинтилляционный анализ получил для оценки присутствия фаз размером 1-50 мкм, представленных частицами самородных металлов: золота, серебра и элементов платиновой группы, – или их минералов. Пределы обнаружения составляют: Au 0,01; Ag 0,01; Pd 0,0005; Pt 0,05 г/т, – и сопоставимы с экстракционно-атомно-абсорбционным анализом, но переводение проб в раствор и отделение БМ от макрокомпонентов пробы не требуется.

Разработка многоканального анализатора МАЭС и обрабатывающего программного обеспечения для счёта вспышек и записи их аналитических сигналов с высоким временным разрешением (1-4 мс) обеспечили расширение диапазонов определяемых содержаний БМ и улучшение метрологических характеристик результатов, возможность оценки не только размера и состава, но и описания конфигурации частиц БМ.

Реализация новых аналитических возможностей сцинтилляционного анализа предполагает выполнение исследований, направленных на:

1. Создание наборов градуировочных образцов с синтетическими и природными частицами БМ различными по размерам, форме, составу и содержаниям.
2. Уточнение модели счёта числа частиц БМ и их идентификации с учётом формы аналитических сигналов (обработка записи интенсивности вспышки во времени) от частиц БМ различных размеров и форм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 08-05-05023_б;
ФАНИ госконтракт № 02.740.11.0324

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УЗБЕКИСТАНЕ

¹Ганиев А.Г., ²Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., ²Тиллаев Х.Р.

¹Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, пос. Улугбек, Узбекистан

²Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан

hhturaev@rambler.ru

Потребность нашей республики в минеральном сырье обеспечивается собственными ресурсами. Однако по определенным видам сырья необходимо искать пути дальнейшего обеспечения народного хозяйства новыми запасами и видами минерального сырья и комплексного их использования. Имеются примеры попутного извлечения большого количества элементов. В Казахстане на Усть - Каменогорском комбинате из полиметаллических руд, кроме основного компонента, извлекают более 50 элементов, в том числе и благородные металлы. На Урале из магнетитовых руд извлекается 70 элементов.

В последнее время внимание специалистов стали привлекать попутное извлечение благородных металлов. Особенно это касается платины, палладия, осмия и др. платиновых металлов. Решением этой важной проблемы, наряду с другими организациями, вплотную занимается и наш институт. Для изучения распределения благородных металлов коллективом лаборатории в течение ряда лет разработаны и разрабатываются методы радиоактивационного определения этих металлов в горных породах, минералах, рудах и их технологических продуктах - концентратах, шлаках, хвостах и сбросных растворах горно-металлургических комбинатов и гидрометаллургических заводов, действующих на территории нашей республики. Среди подвергнутых анализу образцов были образцы из месторождений Кураминский гор, Мурунтау, ц. Кизилкумом, западного Памира. Исследованы на содержания платиноидов промпродукты Алмалыкского ГМК, УзКТЖМ, Навоинского ГМК, Зарафшана, Маржанбулака, Ангренского ЗИФ и др. Результаты этих исследований показали, что почти все образцы сульфидных руд и их промпродукты содержат в заметном количестве металлы группы платины.

Разработаны два способа извлечения осмия из сбросных растворов УзКТЖМ. Впервые коллективом института показана возможность получения палладия из растворов после промывки золотой головки Зарафшанского ГМЗ.

МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В.
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
dsl@catalysis.ru

Безэталонный стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР) кроме данных о фазовом составе многоэлементных веществ и материалов, в том числе, катализаторов, позволяет получать и другую детальную информацию об их химическом составе. В условиях динамического режима растворения продвижение фронта реакции от поверхности к центру растворяющихся частиц сопровождается непрерывной регистрацией стехиометрических отношений между каждой парой элементов из их состава. В таких процессах изменения временного профиля стехиограмм характеризуют степень однородности элементного состава последовательно растворяющихся фаз, в том числе их стехиометрию – нестехиометрию. В то же время, изменение вида кинетических кривых растворения элементов (и фаз) характеризует степень однородности макро- и микроструктуры фаз постоянного и переменного состава.

В структуре сложных гетерогенных катализаторов, содержащих элементы платиновой группы, как правило, существуют пространственные области, различающиеся по составу и/или структуре. Поэтому метод ДР использовали для обнаружения, идентификации и количественного определения не только отдельных фаз в составе катализаторов, но и для определения состава их поверхности. С помощью ДР получали данные, характеризующие уровень неоднородности состава индивидуальных фаз и их смесей. Анализировали нанесенные образцы различного элементного состава, определяли как основные, так и примесные фазы, изучали эффекты модифицирования состава катализаторов, устанавливали состав их активных компонентов.

В докладе рассмотрены примеры, с разных сторон характеризующие возможности ДР при определении различных форм элементов платиновой группы в составе гетерогенных катализаторов. Были исследованы Pt, Pd, Ru катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , углерод (сibunит). Анализировали стеклотканые катализаторы (Al-Si-O и Zr-Si-O стеклоткани), модифицированные малыми добавками Pt. Определяли состав биметаллических комплексов Pt, Pd с ГПК и Pd с ГПА – $PW_9O_{34}^{9-}$ и гетероструктуру тонких пленок (100 нм) $Co_2MnAl, Au/сапфир$.

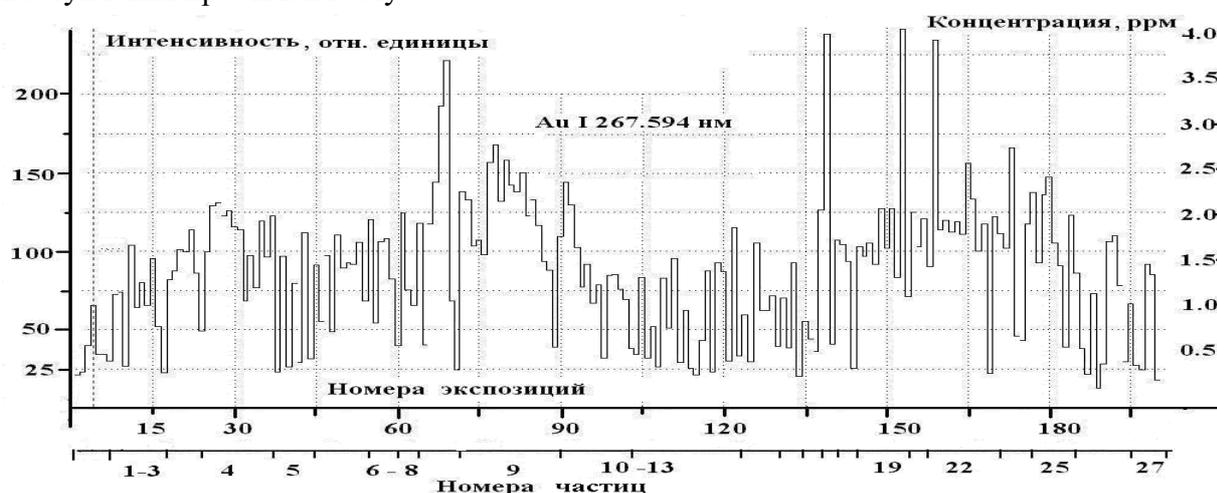
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

Заякина С.Б., Аношин Г.Н.

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия
zayak@uiggm.nsc.ru*

Разработанный нами кинетический спектральный способ (КСС) является дальнейшим развитием известного сцинтилляционного метода на основе применения новой системы регистрации спектров, которая дает принципиально новые возможности для геохимических исследований. На метод получен патент РФ №2357233 «Способ одновременного определения распределения частиц по массе в дисперсной пробе и концентрации элементов в частице пробы» /Заякина С.Б., Лабусов В.А., Аношин Г.Н., Путьмаков А.Н./ Разработанный КСС дает возможность определять: массы частиц БМ, концентрацию микропримесей в пробе, распределение элементов в пробе.

Нами применялась экспериментальная установка, состоящая из дугового двухструйного плазмотрона и двух спектрографов ДФС-8 и ДФС-458С, позволяющая проводить атомно-эмиссионный анализ двумя способами: обычным интегральным и разработанным кинетическим. Метод позволяет проследить кинетику поступления микропримесей пробы в плазму и установить корреляцию отдельных групп сигналов с минеральным составом пробы. Установив зависимости интенсивности и длительности аналитического сигнала от концентрации исследуемого элемента, можно рассчитать массу частиц БМ. Для примера на рис. приведены зависимости интенсивности линии Au 267.594 нм от времени поступления пробы в плазму.



Расчеты показали, что большинство частиц золота в данной пробе имеют массу 0,3-0,5 нг, но отдельные золотины превышают это значение. Группы №5 и №19 имеют массу золота 1,1 нг, №4 - 1,23 нг и №9 - 1,9 нг. Имеются и более мелкие золотины (например, масса каждой золотины № 14, 16, 18, 16, 24, 26 составляет 0,11 - 0,14 нг). В целом, распределение золота в образце достаточно однородно.

Одновременная регистрация двумя способами дает мощный инструмент для исследований, например, для геохимических и материаловедческих.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-05001130а

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА

Исхакова Г.Р., Крутикова А.С., Курбатова И.Б., Студенок Е.С., Ермаков А.В.
ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия
ikb@pm-ural.com

Среди конструкционных материалов для ортопедической стоматологии широко применяются сплавы на основе благородных металлов, обладающие исключительным сочетанием технологических и эксплуатационных свойств, необходимых для обеспечения длительной работоспособности протеза.

В ЗАО «УРАЛИНТЕХ» разработана технология изготовления многокомпонентных стоматологических сплавов на основе золота – «Витирий» и «Витирий +». В состав сплавов входят следующие компоненты: Au, Pt, Pd, Ag, Zn, Cu, Fe, In, Ta. Используемые для контроля состава сплавов атомно-эмиссионные методики анализа с возбуждением спектра в индуктивно связанной плазме (ICP-OE) не обеспечивали требуемую заказчиком точность определения основного компонента, которая составляла 1,3-1,6 %.

С целью решения этой проблемы была изучена возможность гравиметрического определения золота в многокомпонентных стоматологических сплавах с учетом мешающего влияния легирующих компонентов.

Нами разработана методика гравиметрического определения золота с относительной погрешностью, не превышающей 0,3%. Диапазон измерений от 80% до 90%. Метод основан на гравиметрическом осаждении золота в присутствии платины, палладия, индия, серебра, цинка, меди, железа и тантала нитритом натрия. При этом золото и индий переходят в осадок, а палладий, платина и остальные компоненты сплавов остаются в растворе в виде комплексных соединений. Прокаленный при 800 °С осадок растворяют в смеси соляной и азотной кислот и восстанавливают гидразин-гидратом. При этом индий остается в растворе, а золото переходит в осадок. Осадок прокалывают в муфельной печи при температуре 750 °С в течение 1 часа. Время проведения анализа занимает около 10 часов. Содержание платины, палладия, индия, серебра, цинка, меди, железа и тантала в весовой форме золота по данным атомно-эмиссионной спектроскопии не превышает 10⁻⁴%.

ГРУППОВОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА КАЛИКС[4]-АРЕНАМИНАМИ ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ЭКСТРАКТЕ

¹Корда Т.М., ¹Гуськова Е.А., ¹Торгов В.Г., ²Кальченко В.И.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Институт органической химии НАН Украины, Киев, Украина

Проведено сопоставление экстракционных свойств широко применяющегося в аналитической практике п-алкиланилина (АА) и не исследованных ранее по отношению к благородным металлам каликс[4]аренаминов (КАА)), являющихся макроциклическими аналогами АА. Переход от монодентатных экстрагентов к полидентатным обычно сопровождается макроциклическими эффектами за счет хелатообразования и размерного соответствия, приводящими к повышению коэффициентов распределения на несколько порядков. Поэтому в перспективе для КАА возможно устранение ограничений для АА (применение высоких концентраций реагентов и смеси АА с органическими сульфидами(ОС) для повышения извлечения палладия).

На основании большого массива экспериментальных данных по поведению доминирующих комплексных форм благородных металлов при экстракции из солянокислых растворов (0,5-4:М НСl) и при промывке экстрактов установлены следующие основные закономерности:

ряды экстрагируемости металлов для КАА (Pd>.Au>Ir,Pt>Rh, Ru) и для АА (Au,Ir,Pt>Pd>.Rh, Ru) различаются по положению палладия, величины D (10³) которого для КАА возрастают почти на два порядка. Для остальных металлов коэффициенты распределения сопоставимы между собой и не превышают 20;

неоднозначный характер зависимости коэффициентов распределения металлов от кислотности (снижение D_{Pd} и D_{Pt}, возрастание D_{Rh} и D_{Ru} и независимость D_{Au} и D_{Ir}) и несовпадение в ряде случаев коэффициентов распределения при экстракции и промывке экстрактов для одинаковой концентрации НСl косвенно свидетельствуют о протекании процессов ионообменной и координационной экстракции;

для лабильных, в процессах замещения, хлорокомплексов палладия определяющим высокий D_{Pd} является макроциклический эффект (МЭ) образования хелатов за счет двух соседних атомов азота макроцикла. При экстракции анионных форм Au, Pt и Ir МЭ не проявляется, поскольку протонирование КАА препятствует процессу хелатообразования;

солянокислые соли каликсаренаминов в отличие от КАА ограничено растворимы в ЗКФ, вследствие чего для повышения фазовой стабильности целесообразно введение добавки(5-20%) изо-октилового спирта для группового извлечения БМ с анализом экстракта методом АЭС-ИСП. эта экстракционная система (0,01 М КАА в ЗКФ) по основным характеристикам не уступает традиционной смеси 0,4М АА+0,2М ОС в ЗКФ.

**РЕЗУЛЬТАТЫ КРУГОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО АТТЕСТАЦИИ
СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СУЛЬФИДНОЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ
РУДЫ НА ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ**

¹Коротков В.А., ²Кузнецов А.П., ¹Шихарева Н.П.
¹ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия
²ФГУП ЦНИГРИ, Москва, Россия
kuznetsov248@mail.ru, vakor@nickel.spb.ru

В межлабораторной аттестации стандартного образца руды сульфидной медно-никелевой Печенгского рудного поля на содержание драгоценных металлов приняли участие шесть ведущих лабораторий России в области анализа минерального сырья. В таблице приведена информация о МВИ, примененных в ходе эксперимента.

№ п.п.	Лаборатория	Методика концентрирования и измерения	Определяемые элементы
1	ИАЦ ООО «Институт Гипроникель»	NiS+Te+МС ИСП NiS+ААС	Pt,Pd,Rh,Ru,Ir,Au Ag
2	АЦ ФГУП ЦНИГРИ	NiS+МС ИСП Ag кор+МС ИСП NiS+АЭС ИСП Экстракция+ААС	Pt,Pd,Rh,Ru,Ir,Au Pt,Pd,Au Ag Ag
3	ЗАО РАЦ «Механобр Инжиниринг Аналит»	Pb+ААС Экстракция+ААС	Pt,Pd,Rh,Au Ag
4	КАД ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»	NiS+Te+МС ИСП NiS+ААС	Pt,Pd,Rh,Ru,Ir,Au Ag
5	ИЛ КАЦ ОАО «Кольская ГМК»	NiS+Te+АЭС ИСП	Pt,Pd,Rh,Ru,Ir,Au
6	ИЛ ФГУП ВСЕГЕИ	Сорбция+ ААС ЭТА Экстракция+ААС	Pt,Pd,Au Ag

По полученным данным установлены следующие аттестованные значения и их погрешности (г/т):Pt - 0,100 ± 0,009;Pd - 0,142 ± 0,010; Rh - 0,0123 ± 0,0010; Ru - 0,031 ± 0,004, Ir - 0,0143 ± 0,0020, Au - 0,106 ± 0,013; Ag - 2,68 ± 0,31.

Выводы:

Аттестован стандартный образец состава руды сульфидной медно-никелевой на содержание 7 ДМ.

При использовании пяти различных способов концентрирования и четырех методов конечного измерения получены согласованные результаты определения ПМ и золота. Аналогично положение при определении содержания серебра, но набор способов концентрирования и измерения меньше - по три.

Определение содержания всех 7 ДМ в минеральном сырье наиболее эффективно обеспечивает пробирное коллектирование в никелевый штейн в сочетании с МС ИСП или АЭС ИСП.

**ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ:
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ В ПРИРОДНЫХ СИСТЕМАХ**

Кубракова И.В.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
kubrakova@geokhi.ru*

Растущее потребление металлов платиновой группы (МПГ) и связанное с этим расширение их добычи и переработки неизбежно приводит к увеличению количества МПГ, попадающих в окружающую среду. Известно, что некоторые соединения платины обладают высокой токсичностью, однако данных об уровне содержаний, формах нахождения и миграционном поведении техногенных МПГ в природных системах, а следовательно, и об их экологической опасности, немного.

Основными источниками техногенного поступления МПГ в окружающую среду являются автомобильные и промышленные катализаторы, а также выбросы перерабатывающих предприятий. Доминирующей формой поступления МПГ являются наноразмерные металлические частицы, которые в различных природных условиях претерпевают ряд превращений в контакте с водой, кислородом и органическими веществами. Изучение этих взаимодействий МПГ и форм их миграции в значительной степени ограничено сложностью определения следовых (ppb – ppm) содержаний МПГ в природных объектах.

В работе рассмотрены современные аналитические методы исследования платиносодержащих объектов, в том числе особенности и возможности комбинированных методов определения следовых содержаний МПГ в поверхностных водах, почвах и породах, и показаны преимущества схем с использованием ЭТААС и МС-ИСП определения МПГ после сорбционного отделения матрицы, в частности, с применением твердофазных экстрагентов.

Приведены данные о формах нахождения МПГ в геохимических системах в присутствии комплексообразователей неорганической и органической природы. Рассмотрено миграционное поведение растворенных и коллоидных форм МПГ, а также результаты модельных исследований сорбционного поведения различных форм МПГ на геохимических барьерах и данные термодинамических расчетов, выполненных для системы «вода – фульвокислоты – осадок оксигидроксида железа – осадок гуминовых кислот». Установлено соотношение растворенных и сорбированных форм палладия и платины в условиях, характерных для природных систем.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛА ПРОБЫ ПРИ ПРОБИРНОМ КОЛЛЕКТИРОВАНИИ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В СВИНЦОВЫЙ СПЛАВ

¹Кузнецов А.П., ¹Мандругин А.В., ²Коротков В.А.

¹ФГУП ЦНИГРИ, Москва, Россия

²ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

kuznetsov248@mail.ru

О восстановительной способности (ВС) проб, содержащих сульфиды и/или углерод, известно давно. Общепринято удалять восстановитель путем предварительного окислительного обжига или введения в шихту окислителя. При тигельной плавке свинец – коллектор драгоценных металлов (ДМ) получают путём восстановления оксида свинца (глёт), например, мукой, вводимой в шихту. Авторы предлагают для получения коллектора использовать ВС материала пробы. Для месторождения характерно относительное постоянство минерального состава проб. Поэтому, определив ВС проб с известным общим содержанием серы и углерода, можно в дальнейшем с высокой достоверностью прогнозировать массу веркблея на основании данных по содержанию серы и углерода. Во многих случаях достаточно общей информации для партии проб.

Получены экспериментальные данные по ВС серы, муки, декстрина, графита, органического углерода. Для этого плавил с флюсами и избытком глета разные по массе навески исследуемого вещества. По полученным результатам рассчитывали уравнение линейной регрессии ($M_{Pb}=f(M_B)$) и по нему определяли величину ВС.

При плавке медно-никелевых сульфидных продуктов метод позволяет снизить содержание в веркблее меди и никеля, мешающих дальнейшему анализу. На ГСО концентрата никелевого установлено, что переход в коллектор меди снижался линейно (% отн.) с 80 до 40 и никеля нелинейно с 72 до 3 при увеличении избытка глета в шихте.

При анализе пробы центральной части месторождения Сухой Лог (сланцы углеродистые с сульфидами) различными методами: плавка на серебряный королек с предварительным обжигом и без обжига с использованием только восстановителей пробы, плавка на металлизированный никелевый штейн с масс-спектрометрическим окончанием анализа получены согласующиеся результаты определения содержания золота 2 г/т и платиновых металлов - менее 10^{-3} г/т. При введении в эту пробу ДМ в двух формах - аттестованной смеси на основе никелевого шлама и хлоридного раствора добавки были найдены количественно.

Приведены результаты анализа СО и проб Дегдеканского, Майского, Талнахского и других месторождений, в т.ч. сравнительные, потери со шлаком, иллюстрирующие правильность результатов определения ДМ, полученных предложенным методом.

СОРБЦИОННО-АТОМНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au, Ag, Pt, Pd В ОБЪЕКТАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К.
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, Россия
vesol@online.ru
Киевский национальный университет, Киев, Украина
aktrof@svitonline.com

Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного с пламенной и электро-термической атомизацией и сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения благородных металлов в упорных рудах различных по генезису месторождений (Майское, Олимпиадинское, Чинейское, Наталка, Сухой лог) и продуктах их гидрохимической и пирометаллургической переработки с содержанием благородных металлов в интервале 0,001-500 г/т.

В зависимости от конкретного минералогического состава проб изучены различные способы их разложения, обеспечивающие представительность навески и полноту извлечения благородных металлов.

Для выделения благородных металлов и их отделения от преобладающих количеств сопутствующих элементов из растворов после кислотного вскрытия образцов использованы кремнеземы, химически модифицированные серосодержащими группами: производными тиомочевины, дитиокарбаминатными, меркаптопропильными и тиодиазолтиольными группами. Данные сорбенты количественно (~99%) извлекают благородные металлы из 1-4 М HCl, что позволяет проводить их отделение от преобладающих количеств щелочно-земельных, цветных металлов и железа, сорбция которых наблюдается при pH>4. Сорбированные благородные металлы количественно элюируются с поверхности сорбентов 1-10%-ными растворами тиомочевины, что позволяет проводить их определение в десорбирующем растворе атомно-спектроскопическими методами. Рассмотрена применимость отдельных видов сорбентов для группового и индивидуального концентрирования благородных металлов при анализе конкретных образцов. Определены условия определения благородных металлов в графитовой печи и воздушно-ацетиленовом пламени. Предел обнаружения золота в тиомочевинном растворе составляет 0,01-0,001 мкг/мл для пламенной ААС и АЭС-ИСП и 4 пг для ААС-ЭТА. Предложен вариант прямого определения золота в штейнах - продуктах пирометаллургической переработки руд и концентратов. Правильность результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава.

ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ И ИМ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЯХ ХОНДРИТОВ

Люль А.Ю., Колесов Г.М.

Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
ajull@mail.ru

Актуальность исследования. Б.М. в силу своих специфических свойств и им сопутствующие редкие элементы играют важную роль в изучении состава первичного вещества Солнечной системы и особенно каменных метеоритов – хондритов, оставшихся практически неизменными со времени образования планет.

Выделение (идентификация) изучаемых фрагментов. Исследовали в основном углистые хондриты и их компоненты: тугоплавкие включения сферической формы (идентифицировали визуально и выделяли из матрицы при дроблении образца, включение E13, хондрит Ефремовка); инородное темное углистое включение K1 в обыкновенном светлом хондрите Крымка (идентифицировали цвету); ультратугоплавкие включения K8, K81, обогащенные отн. $С1_{\text{хондр.}}$ сидерофильными и/или литофильными элементами (идентифицировали по соотношению наведенной активности Ir/Ni(Co) или Sc/Cr.

Метод изучения состава. Использовали преимущественно ИННА ввиду его низких ПрО и неразрушаемости пробы, а также разработанной методологии системного анализа.

Основные результаты. Установлен элементный состав ряда хондритов и выделенных фрагментов, а также содержание некоторых $Pt_{\text{мет.}}$ и сопутствующих им элементов. Полученные данные использованы для оценки Р-Т- fO_2 параметров среды, условий конденсации элементов разной летучести и кристаллохимических свойств и т.п. (см. рис.)

Заключение. Разработана и применена концепция исследования (выделения и ИНАА фрагментов) малых проб (массой $< m_2$) и определения содержания в них БМ для решения уникальных космохимических и геохимических задач.

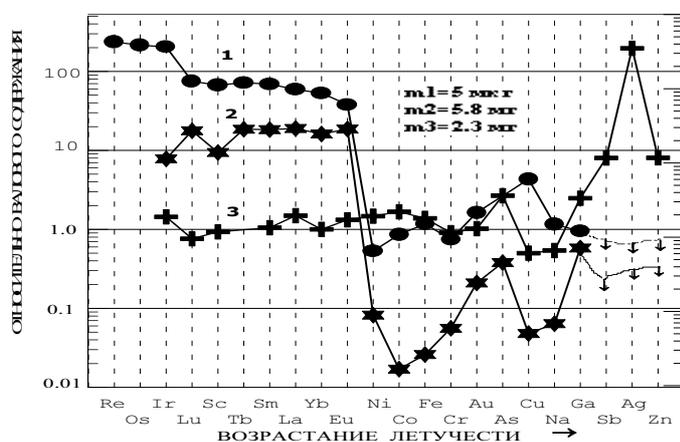


Рис. 1. Относительная распространенность элементов в первичных конденсатах Солнечной системы.

1. Ультратугоплавкое включение хондрита Каинсаз K8.
2. Са-Al включение хондрита Ефремовка E13.
3. Углистое включение - «мистерит» K1 хондрита Крымка LL3.

**ПРОБЛЕМЫ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛАХ – (ОБЗОР)**

Митькин В.Н.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Проблема определения металлов платиновой группы (МПП) в породах, содержащих углеродистое вещество (УВ), в т.ч. в черных сланцах (ЧС), в течение 20 лет является предметом научной дискуссии из-за огромного разброса (до 3 порядков) в найденных содержаниях МПП, что вызывает сомнения (Курский, Витоженц, 1995) в представительности исследованных образцов, адекватности применяемых методов усреднения, химпробоподготовки и инструментальных окончаний. В ряде работ (Варшал и др. 1994; Митькин и др. 1995-2003) было показано, что причиной занижения результатов анализа на платиноиды в ЧС является присутствие МПП в УВ-содержащих породах в формах органометаллических или металлорганических соединений, которые переходят в летучее состояние при пробирной плавке или обработке О-содержащими окислителями.

В настоящем кратком обзоре рассматриваются 4 основных периода проблемы и обсуждаются основные достижения последних 50 лет в области создания адекватных арбитражных методов анализа МПП в двух основных классах рудных и технологических материалов - минералах и породах неорганического происхождения, а также геологических материалах, содержащих УВ, на разных этапах его метасоматических и метаморфических превращений. Рассматриваются результаты НИР по попыткам создания стандартных образцов (СО) состава ЧС-руд, проблемы аттестации СО по содержанию в них золота и МПП, а также проблемы создания и аттестации методик анализа УВ-содержащих пород.

Предлагаются три новые схемы адекватной химпробоподготовки с применением фторокислителей (BrF_3 и KBrF_4) для экспрессного и количественного разложения наиболее упорных рудных и технологических УВ- и ЧС-содержащих материалов (в присутствии сульфидов, хромитов, силикатов и др.) и определения в них МПП, золота и серебра инструментальными методами. Диапазон определяемых содержаний БМ в рамках трех новых созданных в ИНХ и ИГМ СО РАН схем анализа составляет от 10^{-8-9} % до ~100%, а относительные стандартные отклонения, как правило, в 2-3 раза ниже, чем в традиционных схемах. Выбор наиболее приемлемой арбитражной схемы разложения и пробоподготовки аналитов к инструментальной стадии определяется химическим составом основной руды и взаимными содержаниями литофильных, сидерофильных и халькофильных элементов в анализируемых горных породах и технологических материалах аффинажных фабрик.

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРОВ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Нехин М.Ю.
ЗАО «Найтек Инструментс», Москва, Россия
mnehin@nytek.ru

Спектрометрия тлеющего разряда позволяет проводить одновременные измерения концентраций химических элементов, включая газовые примеси, как однородных образцов, так и неоднородных образцов по глубине. Компания Horiba Scientific (ранее Jobin Yvon) - разработчик многих инновационных решений для данного метода анализа, таких как радиочастотный источник, фотоумножители с автонастройкой усиления, пульсирующий режим источника и многих других.

Хорошо известны основные преимущества спектрометрии тлеющего разряда для анализа металлов и сплавов – свобода от матричных влияний, линейность калибровочных кривых в широком диапазоне, информация о неоднородностях по глубине.

В докладе представлена информация об опыте использования спектрометра тлеющего разряда Profiler-NR (производитель Horiba Scientific, Франция) для анализа благородных металлов. В данном спектрометре используется схема Пашена-Рунге с полихроматором с фокусным расстоянием 1 м и дифракционной решеткой 3000 штр./мм. Общее число аналитических каналов – 60. В качестве детекторов используются фотоэлектронные умножители с автонастройкой усиления. Для работы в УФ-области используется продувка азотом. Дополнительный монохроматор используется для анализа «n+1» элемента и для получения информации о полном спектре образца.

Для анализа благородных металлов была значительно модифицирована лампа тлеющего разряда, в частности, изменены форма и материал анода.

В докладе показано, что свобода от матричных влияний дает возможность работать с разными основами (Au, Ag, Pt, Pd, Ir). Линейность калибровочных кривых позволяет использовать минимальное количество дорогостоящих стандартных образцов. Высокое оптическое разрешение обеспечивает отличные пределы обнаружения. Помимо этого, пользователи приборов могут решать задачи, связанные с определением химического состава покрытий.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ

Палесский С.В., Козьменко О.А., Николаева И.В., Аношин Г.Н.
Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия
ctac@uiggm.nsc.ru

Разработанная авторами методика определения нанокoliчеств Ru, Pd, Re, Os, Ir и Pt [1] основана на применении изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat) после кислотной обработки проб с изотопно-смещенными трасерами в системе микроволнового разложения MARS-5 и отделения определяемых элементов на катионите Dowex. Правильность полученных результатов оценивается сравнением с имеющимися литературными данными для трех стандартных геологических образцов – GP-13, UB-N, W-1. Методика обеспечивает низкие пределы обнаружения ЭПГ и рения (0,002 – 0,1 нг/г) и определение Ru, Pd, Pt, Re с хорошей сходимостью ($S_r = 5-22\%$). При этом отмечено увеличение случайной ошибки при определении Os, связанное с его возможными потерями в виде летучего тетраоксида осмия - OsO₄ и повышенного эффекта памяти при ИСП-МС измерениях. Определение Ir характеризуется систематическим занижением результатов по сравнению с литературными данными. Причина, возможно, связана с тем, что при используемых условиях пробоподготовки не происходит достижения изотопного равновесия, требуемого при использовании метода изотопного разбавления.

В настоящей работе данная методика усовершенствована для снижения погрешности определения Os и Ir. Для микроволновой обработки проб применяются специальные автоклавы, выдерживающие давление более 35 атмосфер, увеличено также время воздействия кислотной смеси и ее объем. Предложена дополнительная стадия отгонки летучего тетраоксида - OsO₄, в спиртовой раствор 5% соляной кислоты для восстановления степени окисления осмия (+8) до низших, нелетучих форм (4+, 6+) с последующим ИСП-МС измерением.

Оценка содержания в образцах моноизотопного Rh, для которого неприменим метод изотопного разбавления, выполнена по изотопу ¹⁹⁵Pt, используемому в качестве внутреннего стандарта.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-05-01130-а.

[1] Палесский С.В., Николаева И.В., Козьменко О.А., Аношин Г.Н. Определение элементов платиновой группы и рения в стандартных геологических образцах изотопным разбавлением с масс-спектрометрическим окончанием // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 64. - № 3. - С. 287-291.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ (Pd, Ti, Cu)
В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА
МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ**

Петрова Н.И., Корда Т.М., Бейзель Н.Ф., Сапрыкин А.И.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
petrova@niic.nsc.ru*

Химические процессы часто проводятся в присутствии катализаторов, в состав которых входят металлы платиновой группы (Pt, Pd, Rh). Каталитическая активность платиновых металлов, как правило, улучшается сопутствующими компонентами – Co, Cu, Ti и др. Благодаря высокой хемосорбции, селективной активности по отношению к реагентам и устойчивости к окислению при высоких температурах катализаторы такого типа широко используются в промышленности, в частности, автомобильной, при органическом синтезе и т.д. Для обеспечения оптимальной каталитической активности, контроля состава и эффективной переработки катализаторов, содержащих дорогостоящие металлы, необходимы новые методы количественного анализа.

Цель настоящей работы – разработка методик атомно-абсорбционного определения каталитических компонентов (Pd, Cu, Ti) в органических реакционных смесях (РС) на основе фенола (до 80%).

Сложный состав органических реакционных смесей, в которых необходимо было определять каталитические компоненты (палладий, медь, титан), не позволил анализировать пробу методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) после разбавления растворителем (толуолом или метилизобутилкетон), подходящим для пламенного ААС анализа. В связи с этим исследованы и сравнены разные способы пробоподготовки реакционных смесей: кислотное выделение каталитических компонентов, минерализация пробы с разложением в муфельной печи и автоклаве для дальнейшего атомно-абсорбционного определения компонентов катализаторов. Разработанные методики атомно-абсорбционного анализа РС с рекстракционным извлечением металлов, разложением в муфельной печи (относительное стандартное отклонение определения Pd, Cu, Ti - 0,07-0,1) использованы для контроля и корректировки содержания каталитических компонентов в процессе органического синтеза и могут применяться для выделения и переработки металлов из отработанных катализаторов.

ПРЯМОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ

Плескач Л.И., Чиркова Г.Д.

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
pleskachl@yandex.ru*

Разработан экспрессный метод прямого анализа порошковых проб длительностью единичного определения 5-15 минут, позволяющий оперативно контролировать ход технологического процесса обогащения руд. Исключается трудоемкий, длительный, плохо контролируемый процесс преобразования порошковой пробы в раствор, который необходим при повсеместно принятой практике работы с атомно-абсорбционными приборами. Отпадает надобность в предварительном прокаливании пробы при 600 °С (2,5 часа), разложении навески в кислотах (1,5-2 часа), экстракции золота органическими растворителями. Для реализации метода необходимы атомизатор Л.И.Плескача и адаптированный к нему спектрометр «Квант-2А». Испытанный нами в аналитической лаборатории обогатительной фабрики Риддерского ГОК макет электрогазового атомизатора (дуга+пламя) смонтирован в спектрометре «Квант-2АТ» и позволяет вводить одновременно до 25 г порошковой пробы за 3 минуты. Такой массы пробы вполне достаточно для обеспечения высокой представительности анализа по золоту. После проверки эффективности атомизатора на различных объектах было принято решение отработать практическую методику определения золота и серебра в хвостах обогащения.

Сжигание порошковой пробы в пламени позволяет впервые надежно решить проблему оценки содержания золота и платины в углистых рудах. По данным разных лабораторий содержание платины в крупнейших углистых месторождениях СНГ (Бакырчик, РК, Сухой Лог, РФ) варьирует от нуля до сотен г/т. В основе этой проблемы лежит наличие углеродистых веществ в рудах (шунгит, черные сланцы), способных в любой сильноокислой среде удерживать золото и платину. На обогатительных фабриках подобные вещества (активированный уголь, ксантогенаты) вводятся в продукты переработки при обогащении любых руд, поэтому определение золота в них остается сложной задачей. Неспроста обогатители всего мира доверяют результатам только пробирного метода, хотя получают их лишь на другой день. Наш метод впервые позволил получить надежные результаты анализа через 15 мин после поступления пробы в лабораторию.

Благодаря прямому вводу в пламя большой массы пробы, а не ее раствора, чувствительность анализа возрастает в 100 раз и метод становится привлекательным для геохимиков. Разработана и испытана технология оперативного контроля хода геологоразведочных работ. Обычно среди поступивших в лабораторию геологических проб много «пустых».

Можно многократно снизить их количество, если в процессе пробоотбора в поле контролировать наличие золота в пробах. Наш метод анализа порошковых проб на приборе «Квант-2А» позволяет даже в полевых условиях оценить содержание золота в пробе сразу же после первичного дробления до 5-10 мм. Благодаря этому исключаются затраты не только на лабораторный анализ «пустых» проб, но и на их механическую разделку.

Метод испытан на различных рудах и продуктах их переработки при определении золота, серебра, платины и палладия. Оценка метрологических характеристик метода, проведенная при работе с кислородно-пропановым пламенем на приборе ААС-3, подтвердила их соответствие уровню III геологической категории. Известно, что сокращение числа операций в целом снижает суммарную погрешность анализа и влияние на нее исполнителя. При нынешнем низком уровне квалификации персонала лабораторий важно, что наш метод дает возможность автоматизировать весь ход анализа после ввода навески в дозатор. Это гарантирует получение надежных результатов, поскольку без компьютерного контроля остается только операция взятия навески. Калибровка сохраняется в памяти компьютера и проверяется исполнителем по контрольному образцу в начале смены.

СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МОРФОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Саланов А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия
salanov@catalysis.ru

В настоящее время, благодаря существенному улучшению технических параметров растровых электронных микроскопов, метод РЭМ предоставляет уникальные возможности для исследования гетерогенных материалов, в том числе катализаторов. Катализаторы представляют собой сложные по составу и строению полифункциональные микро- и наноматериалы, активными компонентами которых являются в основном элементы платиновой группы. В данной работе основное внимание сосредоточено на основах метода РЭМ и новых возможностях этого метода для проведения комплексного анализа морфологии и химического состава каталитических материалов. Детально рассмотрены процессы взаимодействия электронов первичного пучка с твердым телом и механизмы генерации различных типов вторичных излучений – вторичных электронов, обратноотраженных электронов и характеристического рентгеновского излучения. Популярность метода РЭМ в значительной степени обусловлена возможностью получения изображений поверхности твердых материалов в широком интервале увеличений 10 - 1 000 000 крат с разрешением до 1-5 нм. Уникальная способность РЭМ интегрироваться с другими методами, такими как рентгеновский микроанализ (РМА), дифракция обратноотраженных электронов (ДОЭ) и др. позволяет всесторонне анализировать и характеризовать микро – и наноматериалы. На основании анализа спектров характеристического рентгеновского излучения РМА позволяет определять качественный и количественный состав материалов. Качественный анализ представляет собой идентификацию химических элементов периодической системы от Be^4 до U^{92} . Количественный анализ химических элементов в материалах осуществляется с точностью $\pm 1-2\%$ при минимальном содержании элемента $\sim 0.1\%$ вес. ДОЭ позволяет получать дифракционные картины, формируемые обратноотраженными электронами, которые характеризуют кристаллическую структуру материала. Анализ и сопоставление результатов, полученных методами РЭМ, РМА и ДОЭ, дает возможность составить полную картину о строении и свойствах исследуемого материала - морфологии поверхности, локализации компонентов в поверхностном слое и кристаллической структуре.

СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Au, Pt, Pd В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ОТХОДОВ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ РУД

¹Сметанников А.Ф., ²Синегрибов В.А., ³Седых Э.М., ²Логвиненко И.А.,
⁴Шанина С.Н., ²Новиков П.Ю.

¹Горный Институт УрОРАН, Пермь, Россия

²ОАО ВНИИхимической технологии, Москва, Россия

³Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, Россия

⁴Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

Соляные породы Верхнекамского месторождения, служащие сырьем для производства калийных удобрений, магнезия и пищевой соли, содержат благородные металлы (БМ). Результаты исследований содержания, распределения и форм нахождения Au, Pt, Pd показали, что БМ сконцентрированы в нерастворимом в воде остатке (Н.О.) калийно-магниевого руд, каменной соли и находятся в виде органических соединений (ОС). При переработке руд Н.О., содержащий БМ концентрируются в глинисто-солевых отходах (шламах), в количествах представляющих промышленный интерес [1].

Методы атомно-абсорбционной спектрометрии позволяют определять Au, Pt, Pd в соляных породах и продуктах их переработки на уровне $10^{-7} - 10^{-2} \%$ [2]. Методика включает использование навески 1 – 10 г, разложение с полным переводом в раствор Au, Pt, Pd, избирательное сорбционное (Полиоргс IV) концентрирование БМ, десорбцию и последующий анализ десорбата методом ЭТААС или АЭС-ИСП.

Определение содержания БМ в Н.О. шламов представляет определенные трудности.

При отделении Н.О. от соляной матрицы происходит преобразование структуры и состава органической составляющей Н.О. Это приводит к блокированию органических соединений БМ, их агрегации и перераспределению в Н.О. соляной породы или шлама.

Присутствие в шламах техногенной органики (амины и полиакриламины) интенсифицируют этот процесс, что негативно сказывается на стадии вскрытия проб и на стадии сорбции БМ, при анализе указанными методами. К недостаткам атомно-спектральных методик относится использование малых навесок, для анализа.

С учетом этих особенностей, в предлагаемой методике в анализ вовлекается весь объем исследуемого материала (от 500 г до 100 кг и выше). Проба проходит полный цикл технологического передела: хлорирующий обжиг в интервале температур 650 – 950 °С в присутствии хлорирующего агента (NaCl и KCl) при этом, наночастицы ОС БМ отжигаются и образуются кислоторастворимые соединения Au, Pt, Pd; выщелачивание слабыми минеральными кислотами; сорбция БМ из полученного после выщелачивания раствора на сорбент АМ-2Б; десорбция. Десорбат (товарный раствор) представляет всю исследуемую пробу. Любая его часть является представительной по отношению ко всей пробе ана-

лизируемого материала. В полученном растворе методами (ААС или АЭС-ИСП) определяется извлеченное содержание БМ.(3).

Таким образом, изменился методологический подход к определению содержания Au, Pt, Pd в соляных породах и продуктах их переработки.

1. Сметанников А.Ф., Кудряшов А.И. // Геохимия. 1999. № 6. с. 669-672.
2. Э.М. Седых, А.Ф. Сметанников, Л.Н. Банных, Т.Б. Юдин, С.Н. Шанина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. № 7. Т. 3. с.
3. Патент № 2347206 «Способ подготовки проб нерастворимого остатка соляных пород и продуктов их переработки для качественного и количественного определения содержания благородных металлов» 2009г.

ДУГОВОЕ АТОМНО - ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ И ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ

¹Сукач Ю.С., ¹Савинова Е.Н., ¹Колесов Г.М., ²Силкис Э.Г.

¹Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт спектроскопии РАН, Троицк, Россия
esavinova.30@mail.ru

Для получения экспресс - информации об элементном составе природных образцов и промышленных материалов создан аналитический комплекс (дуга постоянного тока с графитовыми электродами - спектрограф ДФС-8 – кассета ФЭК-ПЗС – программа обработки информации), позволивший расширить возможности атомно-эмиссионного метода анализа (увеличить линейность диапазона, банк линий, возможности учета помех и т.п.) и применить его для определения Pt_{мет.}, Ag, Au и Cu, Ni, Co в сульфидных рудах и вторичном сырье. Найдены оптимальные условия эксперимента (масса проб, способы их приготовления, параметры дуги, время экспозиции, способы обработки сигнала и т.д.). Проведен анализ как твердых образцов, так и промышленных растворов. В качестве СОС использовались руды, концентраты и модельные пробы определяемых элементов.

Некоторые результаты прямого определения БМ приведены в табл.1, 2. Они свидетельствуют о низких, отвечающих потребности экспресс - оценки промышленно-значимых уровней концентрации БМ, и о возможностях улучшения этого показателя при расчете содержания по максимуму пика (1) и его площади (2). Улучшенные характеристики метода (ПрО_{БМ} - $n10^{-5}\%$, погрешность 3-5 %, экспрессность 3-5 мин, масса пробы 30-50 мг) подтверждены экспериментами с СОС и МС - и НАА - измерениями.

Cu, Ni и Co определяют на уровне n ($10^0 - 10^{-3}$) %; возможно определение других редких элементов. Полученные данные позволяют полагать, что метод дуговой АЭС с ПЗС - системой вновь станет привлекательным при анализе сырья, пород и новых материалов.

Таблица 1. Спектральные линии и пределы обнаружения БМ.

Элемент линия, нм	ПрО ₁ %	ПрО ₂ %	Отношение ПрО ₂ /ПрО ₁
Au, 267.595	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	4.3
Pt, 265.945	$4 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	2.5
Rh, 343.489	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	10
Pd, 324.270	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	15

Таблица 2. Содержание некоторых БМ в никелевом шламе, %

Метод	Au	Pt	Ir	Ru	Rh	Pd	Ag
АЭС-ПЗС	0,042	0,330		0,018	0,05	1,44	0,112
МС	0,0414	0,342		0,0168	0,048	1,502	0,116
НАА	0,0402	0,348	0,0060	0,0176	-	1,5	0,114
СОС (атт.)	0,0389 ±0,0013	0,343 ±0,08	0,0059 ±0,0002	0,0174 ±0,0005	0,050 ±0,003	1,494 ±0,003	0,109 ±0,004

ЭКСТРАКЦИОННО-РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Мардонов О., Муродов Б.А.
 Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
 hhturaev@rambler.ru

Как известно, определение палладия связано с отделением от сопутствующих примесей и с низким пределом определения. Поэтому одним из перспективных разделений в радиометрическом определении является экстракционное извлечение палладия. Радиометрическое определение основано на способности палладия вытеснять серебро из его соединений 0,0-диизопропилдитиофосфорных кислот. 0,0-диизопропилдитиофосфат серебра – 110m получают при добавлении раствора хлорида серебра – 110m к раствору 0,0-диизопропилдитиофосфорной кислоты в нонане. Реактив способен в течение продолжительного времени служить реагентом для экстракционно-радиометрического определения палладия. Активность серебра – 110m (имп/мин) в органической фазе уменьшается пропорционально содержанию палладия в анализируемом растворе, вследствие обмена с палладием, серебра – 110m переходит в водную фазу, а палладий - в органическую.

Анализируемый раствор для очистки от микропримесей (катионов) предварительно обрабатывается смесью соляной и азотной кислот, взятых в соотношении 3:1 и с помощью соляной кислоты переводят палладий в $[PdCl_4]^{2-}$, затем добавляют 0,5 М раствор соляной кислоты и этот раствор пропускают через колонку 5 x 60 мм, заполненную катионитом КУ-2 в водородной форме со скоростью 0,2 мл/мин. Колонку промывают 0,5 М соляной кислоты. Элюаты объединяют и выпаривают до влажных солей. Прибавляют 0,1 М раствор соляной кислоты и 0,01 М раствор 0,0-диизопропилдитиофосфорной кислоты, меченной серебром – 110m в нонане. Фазы перемешивают в течение 3-5 минут и разделяют. В органической и в водной фазах радиометрическим методом определяют скорость счета излучения радионуклида серебра на анализаторе NTA-1024. По полученному коэффициенту распределения или степени извлечения серебра – 110m (E%), где

$$E_{\%} = \frac{\text{содержание серебра } ^{110m} \text{ в органической фазе} \cdot 100}{\text{содержание серебра } ^{110m} \text{ в водной фазе}}$$

содержание палладия находят по калибровочному графику (мкг/мл).

Метод проверен способом «введено-найденно» на электролите палладирования после его неоднократного применения и разбавления в 250 раз. Найденно в разбавленном электролите $3 \cdot 10^{-2}$ г/л палладия. Предел определения палладия $7 \cdot 10^{-7}$ г/мл.

СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СИНТЕЗА

Филатов А.И.
 ООО «Миллаб», Москва, Россия
 af@millab.ru

Современный уровень технологий требует применения высококачественных науко- емких материалов и технологий их получения. Разработка процессов их производства требует применения современного надежного оборудования, отвечающего международ- ным стандартам.

Наша компания поставляет современное оборудование для полного цикла исследо- вания и разработки технологии синтеза.

При выборе оборудования важно учитывать такие его параметры, как качество и на- дежность, а также доступность и оперативность сервисного обслуживания.

Установки параллельного синтеза. Предназначены для оптимизации и отработки процессов синтеза в катализе, комбинаторной и полимерной химии, получения нано- частиц и материалов, твердофазного синтеза, очистки небольших количеств целевого про- дукта, а также пробоподготовки в лабораториях контроля качества.

- стеклянные 6, 12 и 24 - местные рабочие станции
- перемешивание от магнитной или верхнеприводной мешалки.
- синхронные перемешивание, нагрев (охлаждение)
- работа в условиях вакуума или инертной атмосферы.
- объемы сосудов от 0,5 до 250 мл

Широкий выбор дополнительных аксессуаров позволяет проводить одновременные дозирование, предварительную подготовку реагентов, пробоотбор, а также последующее выделение и очистку.

Настольные стеклянные реакторы. Предназначены для нара- ботки небольших количеств целевого продукта, а также отработки па- раметров в условиях масштабирования процесса в вакууме или инертной атмосфере.

- взаимозаменяемые емкости от 250 мл до 5 л на едином штативе
- емкости с двойной или одинарной рубашкой, цилиндрической или конической формы
- запатентованная система крепления сосуда и крышки; замена реакционного сосуда, занимает менее минуты.
- Единая крышка для всех объемов емкостей



Для присоединения стеклянных аксессуаров применяются запатентованные лабораторные шлифы Rodaviss, которые не требуют смазки и позволяют быстро и без риска сколов извлечь даже «залипший» шлиф большого диаметра.

Реакторы из нержавеющей стали. Предназначены для синтеза небольших партий продукта под давлением

- Рабочая температура от -80 до +400°C.
- Давление до 100 бар
- Объем сосудов от 500 мл до 100 л,
- Емкости с нижним сливом, с рубашкой для термостатирования

Предлагается широкий выбор перемешивающих элементов, обвязки, включая конденсаторы, приемники, пробоотборники дозирующие устройства. Возможно проектирование и изготовление реакторов и систем по чертежам заказчика.

Жидкостные термостаты служат для поддержания необходимого температурного режима процесса, подбор модели индивидуален и зависит от особенностей процесса.

- температурный диапазон от -120 до + 400°C.
- нагревающие, нагревающие/охлаждающие модели
- различный уровень автоматизации, программирования
- контроль температуры от внешнего датчика с обратной связью.

Термостаты различных типов: бани, циркуляционные термостаты с открытой ванной, с гидравлически-закрытой циркуляционной системой, циркуляционные охладители для рубашек конденсаторов и холодильников.

Химические вакуумные насосы. Безмасляные мембранные вакуумные насосы, все контактирующие со средой части которых выполнены из фторопластов, предназначены для работы с парами высоко агрессивных растворителей.

- максимальный вакуум до 0,5 мбар,
- максимальная скорость откачки до 10 м³/ч.

На базе мембранных насосов доступны вакуумные системы и станции, оснащенные устройствами улавливания паров и конденсата как на входе, так и на выходе с насосов, системами ручной и автоматической, посредством программируемого контроллера, регуляции расхода и уровня вакуума. Уникальная система vario-контроля регулирует работу насоса, изменяя скорость вращения двигателя, что позволяет осуществлять гибкое и плавное реагирование на изменение давления в системе, снижает уровень шума и дает существенную экономию энергопотребления.

Одним из важнейших составляющих стабильной работы оборудования является его своевременное техобслуживание и квалифицированный ремонт. Наши сервисные инженеры проходят ежегодный стажировку на заводах производителей, учувствуют в процессе проектирования реакционных систем, осуществляют инсталляцию, пуско-наладку и запуск, обучение персонала заказчика работе с оборудованием, гарантийный и постгарантийный ремонт с использованием оригинальных запчастей и комплектующих.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Хомутова Е.Г.

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
khomutova@mail.ru*

Кинетические каталитические методы основаны на гомогенных каталитических окислительно-восстановительных реакциях. К ним сохраняется интерес благодаря простоте аппаратуры при высокой чувствительности определения платиновых металлов. Каталитические методы продолжают быть востребованными, там, где недоступны дорогостоящие приборы.

В литературе описано более 40 реакций для осмия и рутения, и несколько меньше для других платиноидов. В практическом анализе остановились на наиболее высокочувствительных и селективных. Зарекомендовали себя в качестве окислителей: галогенаты, церий (IV); восстановителей: органические красители, такие как тиазиновые, трифенилметановые, азокрасители, производные дифениламина и др., а также арсенит натрия и ртуть (I). Предел обнаружения достигает значений $5 \cdot 10^{-5}$ нг/см³. Поэтому дальнейшее увеличение чувствительности определения, а также проблема концентрирования микросодержаний не актуальны.

Представляется значимым направлением для дальнейшего совершенствования методов - исследования каталитической активности соединений платиновых металлов в растворах. Каталитическая активность платиновых металлов в растворах в значительной степени зависит от форм нахождения платинового металла в растворе. Показано, что каталитическая активность хлорокомплексов иридия, родия, осмия, сульфатоккомплексов иридия и родия в ряде индикаторных реакций изменяется в широких пределах.

Интеграция высокой чувствительности каталитических реакций и производительности проточных методов позволила автоматизировать определение иридия, рутения, осмия и родия. Автоматизации анализа с привлечением проточных систем: проточно-инжекционных (ПИА) и непрерывно-проточных (НПА) позволяет исключить ошибки операторов, связанные с многочисленными ручными операциями приготовления реакционной смеси.

Проведено сравнительное изучение формирования аналитического сигнала в стационарном и проточном (НПА и ПИА) режимах. Установлено, что оптимальные условия проведения индикаторных реакций в стационарных условиях и проточных (НПА и ПИА) различны, что связано с наложением на сложный, многостадийный процесс окислительно-восстановительной реакции кинетических эффектов формирования и смешения потоков. Намечены перспективы каталитических методов определения платиновых металлов.

Секция 2

Аналитическая химия платиновых металлов и золота

Стендовые доклады

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЫРЬЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО ТИПА

¹Александрова Т.Н., ²Бердников Н.В., ¹Сорочинская А.В.

¹Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия

²Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, Россия

IGD@rambler.ru

На основании минералого-технологической диагностики черносланцевого сырья определена технологическая упорность данного типа руд. Макроскопически и на основании минералогических исследований шлифов в технологической пробе выделены три подгруппы: слабо измененные биотит мусковит-графит-кварцевые филлитовидные сланцы; интенсивно измененные биотит мусковит-графит-кварцевые и эпидот-хлорит-кварцевые филлитовидные сланцы; роговики (контактовые метасоматиты). Общей особенностью пород пробы является наличие графита, представленного тонкой вкрапленностью и землистыми агрегатами. С использованием текстурно-структурных характеристик основных морфогенетических и морфологических групп сырья обоснована схема измельчения и крупность помола, при которой раскрываются благороднометалльные компоненты. Обоснована и реализована мультистадийная схема измельчения, определена кинетическая модель процесса. Петрохимические модули графитизированных пород оценивались по средней величине гидролизатного, железистого, титанового, алюмосиликатного модулей, а также модуля нормированной щелочности, рассчитанных на основании данных силикатного анализа. Выбор рациональной технологической схемы гравитационно-флотационного извлечения благородных металлов (БМ) из данного типа руд определялся тремя основными факторами: абсолютным содержанием и сорбционной активностью свободного углерода; характеристикой присутствующих БМ, в частности, крупностью и ассоциированностью с рудными и породообразующими минералами; наличием металлоносных сульфидов (пирит, арсенопирит, халькопирит и др.). Статистическая обменная емкость исходной руды, доизмельченной до флотационной крупности, по золоту составила 134 мг/г, адсорбционная активность по йоду 1,6%, удельная поверхность, определенная на лазерном дифракционном анализаторе частиц, составляет от 8965 до 9500 м²/м³. Выход гуминовых кислот не превышал 0,1%. Следовательно, адсорбционная способность этого типа руд связана, в основном, с развитой поверхностью углеродных частиц, наличие функциональных групп играет подчиненную роль. Результаты экспериментов по обогащению позволили выделить гравитационный концентрат по схеме отсадка - центробежная концентрация - концентрационный стол, в котором содержание платины в магнитной фракции достигает 80 г/т и более, золото фиксируется в немагнитной фракции. Физиче-

ское моделирование процессов сульфидной и графитовой флотации позволило обосновать рациональные технологические схемы и сочетания собирателей, при которых достигается извлечение золота в сульфидный концентрат до 80 %, платины в графитовый концентрат до 65 %. Анализ концентратов показал, что золото находится как в самородной форме, так и ассоциировано с сульфидами. Платина в самородном виде (ферроплатина) извлекается гравитацией, а в своих биофильных формах извлекается в графитовый концентрат.

Таким образом, исследования обогатимости графитсодержащих черных сланцев показали их перспективность как нетрадиционного источника благородных металлов и, особенно, металлов платиновой группы.

**АНАЛИЗ ДРАГОЦЕННЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, РУД И ПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ПЕРЕДЕЛА МЕТОДОМ МС-ИСП ПОСЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО ВСКРЫТИЯ**

Бабкина Т.А., Савинов А.М., Исакова Т.В.

*Исследовательский центр ЗАО «ПОЛЮС» Испытательная лаборатория анализа
минерального сырья, Красноярск, Россия,
BabkinaTA@polusgold.ru*

Для обеспечения аналитического контроля проб минерального сырья, руд и продуктов технологического передела на содержание драгоценных и цветных металлов в лаборатории разработана методика выполнения измерений (МВИ) массовых долей Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Au, Ag, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, Mn, Bi, Cd, Ga, Nb, Zr, Sn, W, Mo, Hg, Sb, Ti, U масс-спектрометрическим с индуктивно-связанной плазмой методом (МС-ИСП).

Метод МС-ИСП (спектрометр «Elan DRC-e», Perkin Elmer) в сочетании с микроволновым вскрытием проб смесью кислот (система «Multiwave 3000», фирмы «Anton Paar») при выбранных оптимальных условиях показал возможность прямого измерения элементов – в интервале содержания платиновых металлов, золота и серебра от 0,005 до 200г/т и цветных металлов от 0,00001 до 5%.

Выполнен набор данных для оценки показателей качества методики, рассчитаны приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих с применением государственных стандартных образцов состава, аттестованных на содержание платиновых, золота, серебра и цветных металлов: ГСО 8770-2006 (РМК-4), ГСО 8771-2006 (РМО-5), ГСО 8772-2006 (РВМ-6) – СО состава руды сульфидной медно-никелевой медистой; ГСО 8773-2006 (РВЗ-8) – СО состава руды сульфидной медно-никелевой вкрапленной; ГСО 8774-2006 (РПТ-7) – СО состава смеси пирротиновых руд; ГСО 9315-2009 (ФШТ-42) – СО состава фэйнштейна медно-никелевого; ГСО 8775-2006 (КМ-2) – СО состава концентрата медного; ГСО 520-84П (СГ-1А) – СО состава горной породы «альбитизированный гранит»; ГСО 521-84П (СГД-1А) – СО состава горной породы «габбро эссексистовое»; ГСО 3483-86 (СГХМ-1) – СО состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений; ГСО 3484-86 (СГХМ-2) – СО состава алюмосиликатных рыхлых отложений; ГСО 3485-86 (СГХМ-3) – СО состава карбонатно-силикатных рыхлых отложений; ГСО 3486-86 (СГХМ-4) – СО состава алюмосиликатных рыхлых отложений.

Методика выполнения измерений оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.863-96. МВИ аттестована ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург. Свидетельство об аттестации № 224.13.12.004/2010, МВИ-ЛАМС- 11-2010.

Проведено сравнение результатов измерений других СО и рабочих проб с результатами атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методами. Получены сопоставимые данные.

Разработанная МВИ позволяет с высокой точностью анализировать состав проб благодаря высокой чувствительности метода МС-ИСП, возможности проведения многоэлементного анализа в сочетании с экспрессностью переведения проб в раствор и отсутствием дополнительных процессов разделения и концентрирования элементов перед измерением.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ
АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ
С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Бенедюк А.В.
ОАО «Иргиредмет», Иркутск, Россия
bene_a@mail.ru

В ходе геологоразведочных работ и технологических исследованиях золоторудных месторождений необходимо определение содержания не только золота, но и сопутствующих полезных компонентов (медь, цинк, свинец, висмут и др.), элементов-спутников (редкие и рассеянные элементы), а также технологически вредных примесей (мышьяк, сурьма и др.), индивидуальных для каждого месторождения.

Анализ природных и техногенных объектов осложняется их разнообразием. Широкое использование в данном виде анализа атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) объясняется такими ее преимуществами как многоэлементность, широкий диапазон определяемых содержаний, экспрессность.

В Испытательном аналитическом центре ОАО «Иргиредмет» за последние годы проводились исследования по использованию различных способов растворения руд при подготовке проб к анализу ИСП-АЭС. Также были рассмотрены способы оптимизации ИСП-АЭС определения содержаний элементов в полученных растворах.

Для определения благородных, цветных, щелочных, щелочноземельных элементов и элементов подгруппы железа использовали ИСП-спектрометр (IRIS Intrepid IIXSP фирмы Thermo Electron Corp., США). Калибровочные графики строили по стандартным азотнокислым и солянокислым растворам отечественного (одноэлементные головные, ГСО) и зарубежного производства (многоэлементные, США и Канада).

Согласно разработанной методике мы предлагаем четыре способа переведения определяемых элементов в раствор: сплавление с метаборатом лития, сплавление с гидроксидом калия, растворение в смеси двух (хлористоводородная и азотная) и четырех (хлористоводородная, азотная, фтористоводородная и хлорная) кислот. Выбор способа пробоподготовки зависит от набора определяемых элементов и минералогического состава проб.

При определении концентраций элементов в растворах методом ИСП-АЭС проб мы скорректировали выбор аналитических линий, установили и устранили спектральные наложения, подобрали режимы наблюдения аналитических сигналов, использовали иттрий, скандий и кадмий в качестве внутреннего стандарта для снижения матричных помех. Использование скандия в качестве внутреннего стандарта при определении мышьяка, кобальта, меди, никеля, свинца и цинка позволило улучшить результаты анализа проб руды за счет уменьшения величины ОСП на 3-10 %.

ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ РОССИИ

¹Бердников Н.В., ²Александрова Т.Н., ¹Черепанов А.А., ¹Коновалова Н.С.
¹Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, Россия
²Институт горного дела ДВО РАН, Хабаровск, Россия
nick@itig.as.khb.ru

Методами гравитационного и флотационного обогащения, растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом изучены формы выделения золота и платиноидов в углеродистых сланцах сутырской и кимканской толщ на востоке Буреинского массива (Дальний Восток России). По результатам исследований с привлечением опубликованных данных в них можно предположить три типа минерализации.

Первый представлен самородными формами золота и платины с валовыми содержаниями первые г/т. Самородная минерализация может быть обнаружена, оценена и введена в эксплуатацию с помощью традиционных методов химического анализа и обогащения, что и делается на известных месторождениях в черных сланцах.

Второй тип минерализации составляют микровключения размером 1-20 мкм состава $(Au, Ag, МПГ)_a(C)_b(O)_c$. В углеродистых сланцах изученных толщ преобладают включения, содержащие платину, иридий и осмий. Грубые подсчеты по количеству включений свидетельствуют о том, что потенциал этой минерализации может достигать первых г/т для элементов платиновой группы. Минерализация этого типа обнаруживается с помощью электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа. Учитывая исключительную устойчивость микровключений, представляющих собой металлоорганические соединения, оценку потенциала этого типа минерализации целесообразно вести с помощью неразрушающих физических методов анализа. Для обогащения необходимо использовать комплекс гравитационно-флотационных методов. Перспективно применение ионной флотации, методов гидрометаллургии и механоактивации на стадии рудоподготовки.

Третий тип минерализации предполагается на основании возможности присутствия значительного количества благородных металлов (особенно платины) в составе графита и других форм углерода на атомарном или молекулярном уровне. Отдельные данные анализов неразрушающими методами, а также результаты плазменной плавки позволяют говорить о том, что рудный потенциал минерализации этого типа может достигать десятков г/т платины. Рассеянный атомарно-молекулярный тип может быть обнаружен и оценен только с использованием высокоэффективных методов анализа, которые еще предстоит разработать и аттестовать. Обогащение пород, содержащих такую минерализацию, основывается на выделении графита (флотация), а для передела перспективна плазменная плавка.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ И СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

¹Братская С.Ю., ¹Азарова Ю.А., ²Пестов А.В., ²Ятлук Ю.Г.

¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

Екатеринбург, Россия

sbratska@ich.dvo.ru

На сегодняшний день широкий спектр сорбционных материалов получен на основе активированных углей, ионообменных смол, природных и синтетических полимеров за счет введения функциональных фрагментов, направленных на обеспечение селективности и повышение сорбционной емкости. Целью данной работы был синтез и исследование сорбционных свойств новых функционализированных хитозанов – серусодержащих (тиокарбамоилхитозаны) и гетероциклических (пиридилэтилхитозаны) производных, обладающих высокой селективностью и сорбционной емкостью по отношению к ионам благородных металлов – Au(III), Pd(II), Pt(IV).

Для нативного хитозана и полученных производных со степенями замещения (СЗ) от 0.4 до 1.0 была исследована сорбция ионов Au(III), Pd(II), Pt(IV) из хлоридных растворов. Показано, что модифицирование хитозана тиокарбамоильными и пиридилными фрагментами с использованием метода «синтез в геле» приводит к значительному росту сорбционной емкости и селективности хитозана по отношению к ионам благородных металлов. Сорбционная емкость данных типов сорбентов изменяется в ряду Au(III)>Pd(II)>Pt(IV), при этом достигаемые предельные значения для высокозамещенных производных (СЗ=0.7-0.9) сопоставимы с величинами для лучших образцов комплексообразующих сорбентов серии ПОЛИОРГС и заметно выше, чем для уже известных серусодержащих производных хитозана

Несмотря на то, что введение пиридилных групп в среднем менее эффективно повышает сорбционную емкость хитозана, оба типа производных могут успешно применяться для извлечения ионов золота, платины и палладия в присутствии высоких фоновых концентраций Fe(III), а также для концентрирования золота для последующего количественного анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В частности, показано, что тиокарбамоилхитозаны с высокой эффективностью могут быть использованы для селективного концентрирования золота из проб окислительного разложения золотосодержащего сырья с фоновым содержанием Fe(III) 1 г/л.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА
В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ МС-ИСП С ОТКРЫТЫМ
КИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ И ОТДЕЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ
НА КАТИОНИТЕ КУ-2-8**

Власова В.Н., Меньшиков В.И., Ложкин В.И., Сокольникова Ю.В.,
Прокопчук С.И., Механошин А.С.
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия
vlasova@igc.irk.ru

Предложена методика определения металлов платиновой группы (МПГ: Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Os), Au, Re в геологических образцах методом МС-ИСП на масс-спектрометре высокого разрешения Element 2 (Finnigan MAT) с использованием открытого кислотного разложения (для некоторых проб сплавление остатка с фторидом аммония) и отделением матричных элементов на катионите КУ-2-8. Для катионита КУ-2-8 изучены на стандартных растворах степень извлечения хлорокомплексов благородных металлов для больших количеств (мкг) методом ААС и малых (нг) методом МС-ИСП, а также степень удаления мешающих матричных элементов. Найдены оптимальные размеры хроматографической колонки, режимы выделения МПГ и условия кондиционирования катионита.

Анализировали образцы массой 1 г при наименьшем разбавлении раствора образца деионизированной водой равным 200 мл/г. И использованные ультрачистые реактивы и посуда позволили получить значения контрольных опытов: (0,0024) ^{101}Ru ; (0,0016) ^{103}Rh ; (0,026) ^{105}Pd ; (0,019) ^{195}Pt ; (0,0017) ^{193}Ir ; (0,00022) ^{190}Os ; (0,016) ^{197}Au ; (0,0013) ^{185}Re ; (мкг/л), что открывает принципиальную возможность определять элементы, по крайней мере, с пределами: 10^{-7} – 10^{-6} %. Градуировали спектрометр по сертифицированным многоэлементным растворам фирм SPEX CERTIPREP INC. и NIST от 0,05 до 5 мкг/л. В работе обсуждаются возможные интерференции изобарных и молекулярных ионов. Правильность методики подтверждена результатами анализа двух ГСО; Ж-3, РП-1 (Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Au) и СО ЕСО-2 (Pd, Pt). Результаты определения элементов Os и Re считали оценочными из-за отсутствия контроля по СО. Методика определения МПГ применена для анализа перидотитов с целью изучения распределения платиноидов в процессе дифференциации ультраосновного расплава для чего необходимо находить их концентрации в диапазоне от тысячных и до целых мкг/г. Для МС-ИСП анализа отбор перспективных проб с повышенным содержанием Pd и Pt был выполнен сцинтилляционным атомно-эмиссионным спектральным методом.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПЛАВОВ ХЛОРИДОВ ПАЛЛАДИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС

Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
v.strek@ihte.uran.ru*

Широкое применение галогенокомплексных соединений платиновых металлов диктует необходимость разрабатывать новые и совершенствовать существующие методы их синтеза и анализа. В настоящем сообщении обобщается опыт применения микроспектроскопии КРС с использованием современных Раман-спектрометров “Microprobe MOLE” и “Renishaw U1000” при разработке нетрадиционных методик синтеза простых и комплексных галогенидов платиновых металлов и золота на примере вещественного анализа гетерогенных солевых плавов, содержащих простые и комплексные хлориды палладия различных степеней окисления. Информация по их колебательным спектрам ограничена в частности из-за низкой устойчивости соединений четырёхвалентного палладия. В связи с этим нами были исследованы новые возможности получения хлорокомплексов Pd(IV) – при повышенных (8 ч 10 атм) давлениях хлора или в среде жидкого Cl₂ в широком (20 ч 1000⁰С) интервале температур в безводных условиях. Метод лазерной спектроскопии КРС кроме надёжного контроля за ходом реакций обеспечивает сохранность малоустойчивых веществ, поскольку позволяет исследовать их *in situ* на выбранных микроучастках при различных условиях (в среде активных жидкостей и газов, под высоким давлением паров и т.д.) непосредственно в запаянных реакционных кварцевых трубках в макрокамере и под микроскопом спектрометров.

Установлено, что соотношение валентных форм (II, IV) хлоридов палладия (также как и других платиновых металлов) в солевых плавах на разных этапах и режимах проведения процессов удобно и быстро можно контролировать по изменению соотношения интенсивностей линий группировок [PdCl₆]²⁻ (O_h): $\nu_1(A_{1g}) \sim 315$, $\nu_2(E_g) \sim 290$, $\nu_5(F_{2g}) \sim 170$ см⁻¹ и [PdCl₄]²⁻ (D_{4h}): $\nu_1(A_{1g}) \sim 300$, $\nu_2(B_{1g}) \sim 270$, $\nu_4(B_{2g}) \sim 200$ см⁻¹ соответствующих хлорокомплексов M₂[PdCl₆] и M₂[PdCl₄] в спектрах КРС. Нами синтезированы известные гексахлоропалладаты (IV): M₂[PdCl₆] с M=Cs, Rb, K и новые малоустойчивые соединения Na₂[PdCl₆], Li₂[PdCl₆], Ba[PdCl₆]. Определены и систематизированы колебательные частоты всех комплексных соединений Pd(IV) и Pd(II) с хлоридами щелочных и щелочноземельных металлов.

МИКРОПРОБИРНАЯ ПЛАВКА НА НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Кажарская М.Г.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия
ivoronova@igc.irk.ru*

Целью данной работы было изучение возможностей микропробирной плавки горных пород на никелевый штейн для концентрирования благородных металлов с последующим их инструментальным определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В качестве коллектора опробованы металлический порошковый (“карбонильный”) никель и оксиды никеля: NiO, Ni₂O₃. Наиболее подходящими коллекторами следует признать металлический никель и оксид никеля NiO. Навески пробы массой 1-5 г плавил со смесью соды и буры в фарфоровых тиглях, а для высокотемпературной плавки использовали лабораторную муфельную печь СНОЛ - 6,7/1300.

Для определения благородных элементов в штейне после его кислотной обработки применяли атомно-абсорбционный метод с электротермической атомизацией. Опробованы процессы определения атомно-абсорбционным методом Au, Pd, Pt непосредственно в кислотных растворах после обработки штейнов и с экстракцией.

Прямой анализ низких концентраций благородных металлов в растворе затруднен ввиду высоких концентраций остаточного никеля в растворах, получаемых после кислотной обработки сульфидных корольков ($C_{\min} = 15 - 20$ мкг/мл). Повышенные содержания никеля в анализируемом растворе при определении благородных металлов в режиме с графитовой кюветой создают неприемлемые помехи даже в печи с поперечным нагревом ТНГА и «зеэмановской» коррекцией неатомного поглощения (атомно-абсорбционный спектрометр AAnalyst-800 фирмы Perkin Elmer), что требует поиска индивидуальных подходов для уменьшения концентраций никеля в растворах. Одним из путей решения этой проблемы является экстракционное отделение благородных металлов, например, тристирилфосфином. Этот метод анализа опробован при определении Au, Pt, Pd в перидотитах.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

¹Воронова И.Ю., ¹Меньшиков В.И., ²Малышева С.Ф., ²Куимов В.А.

¹Учреждение Российской академии наук Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения РАН, Иркутск, Россия

²Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия
ivoronova@igc.irk.ru

Использование инструментальных методов, в частности метода атомно-абсорбционной спектроскопии, для определения платиновых металлов и золота в объектах со сложной матрицей возможно лишь при сочетании с эффективными методами выделения и концентрирования благородных металлов. Наиболее часто используют экстракционное концентрирование органическими соединениями.

Для концентрирования благородных металлов (Au, Pt, Pd, Ru, Rh) исследована экстракционная способность трис(2-фенилэтил)фосфинсульфида (I), трис(2-фенилэтил)фосфиноксида (II), а также смеси этих соединений (III). Экстракционные свойства соединений (I) и (II) изучены нами ранее [1], по этому важно было оценить экстракционные свойства соединения (III), которое было получено из стирола, красного фосфора и элементной серы в системе КОН-ДМСО при микроволновом содействии в одну стадию по разработанной в ИрИХ СО РАН методике.

Экстракцию проводили из солянокислых растворов с низкими концентрациями металлов (< 0,1 мкг/мл), характерными для их содержания в различных геохимических объектах. Для определения концентрации элементов использовали спектрометр AAnalyst-800 фирмы Perkin Elmer с графитовой печью поперечного нагреваТНГА.

В ходе работы были изучены зависимости коэффициентов распределения металлов от условий экстракции (рН растворов, время контакта фаз и др.).

Проведенные исследования показали, что Au эффективно извлекается всеми исследованными соединениями; соединение (III), также как фосфинсульфид (I) количественно извлекает Pd и эффективно извлекает Pt. Рутений и родий соединением (III) практически не извлекаются, однако в случае с рутением возможно использование для экстракции фосфинсульфида (II).

[1] В.И. Меньшиков, И.Ю. Воронова, О.А. Пройдакова, С.Ф. Малышева, Н.И. Иванова, Н.А. Белогорлова, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов. Концентрирование золота, серебра, палладия, платины и рутения фосфорорганическими экстрагентами // ЖПХ. 2009, Т. 82, Вып. 2, С. 189-195.

**КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ
В УГЛЕРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЖИГА
И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФТОРИДНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ**

¹Галицкий А.А., ¹Митькин В.Н., ²Цимбалист В.Г., ²Заякина С.Б.,
¹Шавинский Б.М., ¹Шубин Ю.В., ²Жмодик С.М.

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия*
galizky@niic.nsc.ru

Целью настоящей НИР являлась разработка комплексной лабораторной схемы анализа, обеспечивающей полное улавливание и фиксацию МПГ во всех материалах, возникающих в процессе химпробоподготовки к инструментальным определениям. В качестве объектов были выбраны пробы черносланцевых (ЧС) руд Зун-Холбы, Сухого Лога, Наталки, Тургеневского месторождения, Котловского разреза, Тюльганских бурых углей и продукты их переработки – флото- и гравииоконцентраты, а также хвосты обогащения.

Первым этапом комплексной схемы является тщательная подготовка усредненных порошковых проб с применением механоактивации, с контролем помола методом дисперсометрии, с последующим рентгенофазовым и функциональным анализом (методы Фурье ИК и КР), а также определением элементов макроосновы несколькими инструментальными методами – атомно-эмиссионным анализом на двухструйном дуговом плазматроне с МАЭС-регистрацией (ДДП МАЭС), нейтронно-активационным анализом (ИНАА) и элементным С,Н,N,S-анализом. Вторым этапом комплексной схемы анализа таких УВ- и S-содержащих руд является химпробоподготовка, включающая процессы окислительного фторирования с $KBrF_4$ или обжиг проб в O_2 ~600-700 °С с улавливанием газообразных продуктов, методы экстракционного или сорбционного концентрирования БМ из растворов, полный инструментальный анализ экстрактов методом ЭТА ААС и анализ нерастворимых остатков методом ДДП МАЭС или ИНАА. В качестве геостандартов использовали аттестованные образцы ХО-1, СОГ-13, Ж-3 и ВТ-2, а также SARM-7 и SARM-65.

Установлено, что спекание проб с $Na_2O_2+Na_2CO_3$ и обжиг образцов в O_2 приводит к практически полной потере МПГ в виде летучих соединений, в то время как при фторировании проб потеря МПГ не зафиксировано. Показано, что исследованные образцы УВ-содержащих руд и технологических материалов содержат промышленные количества МПГ. Предполагается, что МПГ хемосорбированы на поверхности УВ, а также могут иметь наноразмерную форму нахождения.

НИР выполняли при финансовой поддержке Интеграционного Проекта СО РАН № ИП-29

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРТИЗЫ ПЛАТИНОВЫХ МОНЕТ И ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Гольдштрах М.А., Обрезумов В.П., Бузин В.И., Житенко Л.П.
Гохран России, Москва, Россия
marianna_mitht@mail.ru

Экспертиза музейных ювелирных изделий и монет, содержащих драгоценные металлы, включает не только искусствоведческое исследование, но и получение информации о качественном и количественном составе сплава.

На экспертизу были представлены изделия, содержащие платину: 2 броши 1957 и 1960 гг. Московской ювелирной фабрики; 2 кольца с жемчугом и бриллиантами начала прошлого века, предположительно фирмы «Фаберже»; платиновый браслет 1930 г. (Франция) и платиновые монеты достоинством 3, 6 и 12 рублей 1828-1845 годов выпуска.

Специфика объектов исследования требовала применения только неразрушающих методов анализа. Использовали метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) и метод гидростатического взвешивания для определения плотности монет. Измерения проводили на рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных анализаторах ПРИЗМА–М(Au) (ЗАО Южполиметалл-Холдинг) и InnovX Omega (InnovXSystem, США) способом фундаментальных параметров и с использованием градуировочных зависимостей. Правильность анализа контролировали с помощью набора из 10 стандартных образцов состава платины ГСО 7351-97 (комплект Пл-35). Гидростатическое взвешивание проводили на весах Sartorius AG с набором для определения плотности YDK-01-OD.

Установлено, что массовая доля платины в ювелирных изделиях, имеющих клеймо с пробой 950, составляет $(95,3 \pm 0,4)\%$, остальное – медь. Два кольца не имели пробирных клейм, измеренная массовая доля платины в них – 98,8% и 99,5%.

Особый интерес представлял анализ платиновых монет, которые в настоящее время представляют большую ценность, а их состав – значительный интерес, поскольку для чеканки использовалась самородная уральская платина, обработанная по методу П.Г. Соболевского. В исследованных монетах массовая доля платины составляла 96 – 99%, основными элементами-примесями являлись Ir (до 2%), Fe (до 2%), Cu (до 0.5%), а также Rh и Pd (около 0,1%). Плотность исследованных монет составляла 19,7 – 21,2 г/см³, что ниже плотности чистой платины (21,45 г/см³).

Полученные результаты могут быть использованы при экспертизе подлинности изделий и их оценке.

СЕЛЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ

Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С., Колпакова Н.А, Михайлова З.С.
*Национальный исследовательский томский политехнический университет, ИГНД,
каф. ГРПИ, ИНОЦ «Золото-платина», Томск, Россия
gorchakovedvard@mail.ru*

Вопросы совместного осаждения двух или нескольких металлов являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии, так как при образовании бинарного сплава это часто приводит к изменению кинетики стадий накопления и растворения металлов. Для изучения фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков, чрезвычайно редко используются рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4...10 атомных слоев.

Целью данной работы было изучение фазового состава образующегося на электроде бинарного электролитического осадка путем исследования процесса электроокисления электролитического осадка методом ИВ.

Разработан способ оценки фазового состава электролитических осадков с использованием вольтамперных кривых его электроокисления. Предложена формула для расчета величины смещения потенциала в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента из состава сплава. Установлено, что если при изменении мольной доли компонента в сплаве потенциалы дополнительных анодных пиков не изменяются, то на электроде формируются электролитические осадки с ИМС. Если потенциал дополнительного анодного пика изменяется с изменением мольной доли компонента сплава, то на электроде образуется осадок в виде твердого раствора. По смещению потенциала анодного пика электроотрицательного компонента в сплаве (в случае «твердого раствора») можно рассчитать мольную долю компонента в сплаве, то есть решить обратную задачу. Проведен анализ оценки фазового состава системы *висмут-платина, ртуть-платина, палладий – золото*. Полученные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными значениями потенциалов анодных пиков электроокисления осадков палладий-золото и платина - висмут, что позволяет применять их для исследования других электролитических бинарных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010г.)» № 2.1.1/1008.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ИВ

Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С.

*Национальный исследовательский томский политехнический университет, ИГНД,
каф. ГРПИ, ИНОЦ «Золото-платина», Томск, Россия
gorchakovedvard@mail.ru*

При электроокислении компонентов из бинарного сплава приводит к изменению потенциалов анодных пиков элементов, а также появлению на вольтамперных кривых одного или нескольких дополнительных анодных пиков. В ходе электроконцентрирования масса осадка выделяемого на поверхности электрода мала, что не позволяет имеющимися методами (рентгенофазового анализа и метода ЭДС) изучать фазовый состав. Совместное осаждение двух или нескольких металлов является предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как при образовании бинарного сплава происходит изменение кинетики стадий накопления и растворения металлов.

Характер вольтамперных кривых при электроокислении сплавов зависит от фазовой структуры бинарного сплава, а также от того происходит электроокисление компонента из осадка селективно или равномерно. При селективном электроокислении компонента из бинарного сплава, потенциал анодного пика интерметаллического соединения (ИМС) отличается от потенциалов анодных пиков чистых компонентов и зависит от состава ИМС. Однако он остается постоянным для каждого ИМС и не зависит от мольной доли исходных компонентов, что наблюдается в «твердых растворах».

По своей фазовой структуре образующиеся электролитические осадки могут быть однофазными или многофазными. Оценить фазовую структуру образующегося на электроде бинарного электролитического осадка можно путем исследования процесса электроокисления осадка в рамках метода ИВ.

Нами разработан термодинамический подход, позволяющий предсказывать величину смещения потенциала анодного пика металла при его селективном электроокислении из сплава. Учитывая, что образование сплава приводит к изменению свободной энергии из-за выигрыша теплоты смешения, смещение потенциала пика (ΔE) электроокисления компонента сплава можно рассчитать из соотношения: $\Delta \bar{G}_{см} = \Delta \bar{H}_{см} - T \Delta \bar{S}_{см} = -N_i z F \Delta E$, а теплоту смешения $\Delta \bar{H}_{см}$ рассчитываем из уравнения Полинга позволяющее теоретически рассчитать потенциал ИМС. Данные расчеты проводились в системе M_x-Pt_y (M- Hg, Bi, Pb, Cu, Cd). Полученные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными значениями, что позволяет применять их для исследования других ИМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010г.)» № 2.1.1/1008.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ Ir(IV)/Ir(III) В СОЛЯХ ИРИДИЯ

^{1,2}Губанов А.И., ³Павлова Е.И., ³Ильяшеевич В.Д.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Красноярский завод цветных платиновых металлов, Красноярск, Россия
ggg@niic.nsc.ru

Исследование соотношения между содержанием форм иридия в степенях окисления 3+ и 4+ является достаточно сложной задачей. Как отмечают исследователи «легкость, с которой иногда происходит переход Ir(III) - Ir(IV) может вызвать досаду у химиков синтетиков». В настоящей работе были предприняты попытки определить искомое соотношение в различных образцах синтезированных на КЗЦМ, а именно: IrCl₃•4.4H₂O (№1), IrCl₃•4.1H₂O (№2), IrCl₃•4.1H₂O (№3), IrCl₄•1.66 H₂O (№4). Исследования образцов проводили методами РФА, ТГА синхронизированного с масспектрометрией, ИК-спектроскопии, РЭС, фотоэлектронной спектроскопии.

Основным и надежным аналитическим методом определения соотношения III/IV в водных растворах хлорокомплексов иридия зарекомендовала себя фотоэлектронная спектроскопия [1]. Однако, как показано нами, на стадии приготовления растворов имеет место изменение соотношения степеней окисления как за счет окисления Ir(III) до Ir(IV) кислородом воздуха, так и восстановления Ir(IV) до Ir(III) хлорид-ионом, в том случае, если работать в инертной атмосфере. РФА оказался малоэффективным связи с рентгено-аморфностью все представленных образцов.

Более информативным, с нашей точки зрения, оказался «синхронный» ТГА. Внутримолекулярное окисление хлорид-иона иридием (IV) с образование хлора и соединений иридия (III) происходит при более низких температурах (400-600 °С), чем окисление иридием (III) хлорид-иона с образованием хлора и металла (>650 °С). В тоже время, перекрывание температурных диапазонов для обоих процессов не позволяют точно определить соотношение Ir(III)/ Ir(IV), но позволяет оценить его из соотношения площадей масс-спектров Cl₂. Площади пиков соотносятся как 1:95 при 100% содержании Ir(IV) (Вещество №4 принято за реперное). Расчетное содержание Ir(4+) в других образцах составило: №1 – 0%, №2 – 5%, №3 – 0%.

Исследования выполнялись в рамках Государственного контракта № П280 от 23 июля 2009 г., выполняемого в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013.

1. Аналитическая химия металлов платиновой группы под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванов /Москва: Комкнига, 2005 – 592 С.

ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПРИ ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ

*Дальнова О.А., Иванникова Н.В., Ширяев А.А., Карпов Ю.А.
ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия*

Комплексные соединения палладия, платины, иридия, рутения и золота часто используют в качестве модификаторов при атомно-абсорбционном с электротермической атомизацией (ЭТААС) определении летучих, карбидо- и оксогидроксо- образующих элементов в кислой среде.

В данной работе модификаторы вводили в графитовую кювету одновременно с аналитом (или в смеси с ним), предварительно пропитывали раствором модификатора поверхность графита и электролитически выделяли платиновый металл (ПМ) или золото на внутренней поверхности кюветы.

С привлечением различных методов исследований (сканирующей электронной микроскопии, спектрометрии обратного рассеяния Резерфорда, спектрометрии тонкой структуры рентгеновского поглощения и др.) исследован процесс взаимодействия платиновый металл – аналит (следовые количества) – графит в широком интервале температур.

Показано, что ПМ способны проникать в структуру графита и оставаться на поверхности графита в виде наночастиц металла при нагревании кюветы до 1500-2200 °С. Масса и плотность металлического покрытия зависят от способа введения модификатора и могут считаться достаточными, если величина сигнала ($C_{\text{мин}}$) повторяется при использовании новых модифицированных кювет.

Применение в анализе графитовых кювет с покрытием из ПМ и золота позволило снизить неопределенность анализа за счет снижения потерь летучих элементов на стадии предварительной термической атомизации и уменьшения влияния оксидов и карбидов матричных элементов. При этом расширяется круг элементов, трудно определяемых традиционным методом ЭТААС на серийном оборудовании (например, Hg и As), а также увеличивается время жизни графитовой кюветы при серийном анализе.

Разработаны методики определения Hg в кислых растворах, содержащих окислители (например, KMnO_4). Оптимизированы условия ЭТААС определения селена, мышьяка и др. легколетучих элементов в сорбционных аналитических концентратах.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-1651.2008.3 и молодых ученых МК-3021.2009.3, и гранта РФФИ (07-03-00597).

РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Дальнова О.А., Малютина Т.М.
ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия
dalnova@giredmet.ru

Отработанные автомобильные катализаторы (АК), содержащие в качестве активных компонентов металлы платиновой группы (МПП), являются одним из важнейших видов вторичного сырья. Они представляют собой сложные многокомпонентные объекты анализа и требуют очень тщательного подбора реагентов для их разложения и изучения влияний сопутствующих компонентов на определение МПП. Цель настоящей работы - комплексное исследование различных способов разложения проб отработанных АК в открытых и закрытых системах с учетом специфики АК как объекта анализа с последующим определением платины, палладия и родия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Выполнены систематические исследования различных способов разложения проб отработанных АК в открытых системах смесями минеральных кислот, а также высокотемпературным сплавлением. Изучено поведение матричных компонентов отработанных АК (Al, Zr, Ce, Fe и др.) в условиях разложения проб, а также их влияние на результаты определения МПП.

Для тех случаев, когда проведение кислотного вскрытия проб АК в открытых системах является затруднительным, представляется целесообразным проводить разложение проб в закрытых системах при повышенных температуре и давлении с применением аналитических автоклавов с резистивным либо микроволновым нагревом. В данной работе проведены исследования кислотного разложения проб отработанных АК в закрытых системах с использованием различных смесей реагентов. Изучена зависимость степени перевода определяемых компонентов пробы в раствор от температуры, длительности разложения и соотношения реагентов.

На основании проведенных исследований разработана методика анализа проб отработанных АК, сочетающая разложение проб в открытой системе последовательно в H_2SO_4 и смеси $HNO_3 - HCl$ с конечным определением платины, палладия и родия в полученных растворах методом АЭС-ИСП.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ НШ-4119. 2010.3 и Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.552.11.7067; ГК № 02.740.11.0401).

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМПУЛЬНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ Cf^{252}

Железнов В.В., Иванников С.И., Медков М.А., Юдаков А.А.
Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

В настоящее время в связи с исчерпанием богатых месторождений золота, встаёт вопрос о его добычи из месторождений, которые ранее считались нерентабельными. Значительную часть золота, присутствующую в таких месторождениях, составляет тонкая и сверхтонкая фракция. В таком случае классические методы определения содержания золота, например, пробирный анализ, могут давать систематическое занижение результатов до 2,5 раз. Для определения золота в геологических образцах предложен метод инструментального нейтронно-активационного анализа с использованием калифорниевое источника нейтронов (НАА). Для этого метода было показано отсутствие погрешностей при определении содержания мелкодисперсного золота.

В настоящее время в качестве сырья для добычи золота рассматриваются месторождения, сильно отличающиеся по своему составу. В связи с этим, необходимо определять содержание золота кроме силикатной породы, в сланцевых, графитоносных, титаномагнетитовых и других породах. В случае внесения в зону формирования нейтронного поля большого количества (до 3 кг) сильно отличающихся, по своему составу проб, возможны систематические погрешности нейтронно-активационного определения золота. В докладе рассмотрены две причины систематических погрешностей при определении золота с использованием ампульного источника нейтронов Cf^{252} .

1. Изменение спектра нейтронов из-за разных сечений рассеяния нейтронов;
2. Поглощение нейтронов элементами, содержащимися в пробах.

Проведено исследования влияния матричного состава пробы на изменение нейтронного потока для четырех типов образцов. Влияние углерода, имеющего высокие сечения рассеивания нейтронов, на характеристики нейтронных потоков в ходе эксперимента выявлено не было. По результатам проведенных измерений различия в потоках резонансных нейтронов для всех четырех типов образцов, в пределах статистической погрешности, не отмечено. Для магнетитовой и титаномагнетитовой фракций отмечается пониженные значения потока тепловых нейтронов на 10-15 % по сравнению с силикатными и графитоносными образцами. Этот факт связывается с поглощением нейтронов элементами, содержащимися в образцах. Отмечена прямая корреляция между содержанием железа и титана и величиной потока тепловых нейтронов. Введение поправок на поглощение нейтронов устраняет систематические погрешности определения золота.

РОССИЙСКИЕ И ЗАРУБЕЖНЫЕ СТАНДАРТЫ НА МЕТОДЫ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

¹Житенко Л.П., ²Хомутова Е.Г., ³Карпов Ю.А.

¹Гохран России, Москва, Россия

²Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва, Россия

³ОАО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия
khomutova@mail.ru

Проведен сравнительный анализ современных российских и зарубежных стандартов на методы анализа материалов, содержащих платиновые металлы (ПМ) по их количеству, номенклатуре материалов, используемым методам анализа, показателям точности. Из зарубежных стандартов рассмотрены стандарты ИСО и стандарты стран – ведущих производителей платиновых металлов.

Показано, что в стандартах на методы анализа сплавов ПМ до недавнего времени были представлены только классические химические методы анализа (гравиметрические, титриметрические), что можно объяснить повышенными требованиями к точности определения благородных металлов. С 2008 г. введены в действие стандарты ИСО, использующие метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой для определения Pt и Pd в ювелирных сплавах, причем по точности эти методы не уступают гравиметрическим: допустимая разница двух параллельных определений составляет 0,3%.

Существенным отличием зарубежных стандартов от российских является наличие в них только одного показателя точности: допустимой разницы между результатами параллельных определений (т.е. предела повторяемости). По российским требованиям стандарт на метод анализа должен содержать не только показатели повторяемости, но и показатели воспроизводимости, а также погрешность метода.

По количеству стандартов и номенклатуре материалов также имеются существенные различия. В России действует наибольшее число национальных стандартов на методы анализа материалов, содержащих ПМ (19 стандартов), причем практически все они устарели, т.к. разработаны в 1980-х годах (за исключением 2-х новых для методов анализа аффинированных Pt и Pd). Имеется только 4 международных стандарта (ИСО) для методов анализа ювелирных сплавов, принятых в качестве национальных в Великобритании (BS) и Германии (DIN). Среди стандартов США (ASTM) нет ни одного стандарта на метод анализа ПМ. В Японии действует 4 национальных стандарта (JIS) на методы определения платины и палладия.

По результатам сравнительного анализа сделаны предложения по дальнейшей модернизации нормативной базы на методы анализа платиновых металлов.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗОЛОТА В СУЛЬФИТНЫХ СРЕДАХ ПРИ АНОДНЫХ ПОЛЯРИЗАЦИЯХ

¹Кальный Д.Б., ^{1,2}Коковкин В.В., ^{1,2}Миронов И.В., ¹Корда Т.М.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

KalniyDB@gmail.com

Данная работа направлена на изучение электрохимического растворения золота в сульфитных средах с целью разработки подхода для переработки вторичного золотосодержащего сырья. Выбор сульфита натрия в качестве комплексообразователя обусловлен следующим. Этот реагент доступен и дешёв. Устойчивость сульфитных комплексов золота(I) достаточно высока. По сравнению с цианидом, количество ионов металлов, с которыми образуются устойчивые комплексы, у сульфит-иона гораздо меньше. Кроме того, в отличие от тиокарбамида, сульфит можно использовать в щелочной среде, в которой многие другие переходные металлы образуют нерастворимые гидроксиды. Всё это позволяло ожидать селективного извлечения золота в раствор в присутствии других металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны золото металлическое, золотые покрытия на Pt и бинарные электроды Au-Me (где Me = Fe, Ni, Cu). Исследование проводилось методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), потенциодинамической поляризации (ПДП) и потенциостатического электролиза (ПСЭ) в трёхэлектродной ячейке с неразделёнными катодным и анодным пространствами. Контроль металла, перешедшего в раствор, осуществляли с помощью методов гравиметрии и атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Методы ЦВА и ПДП показали, что при наложении анодных поляризаций как на платиновом, так и на позолоченном платиновом электродах наблюдается необратимое окисление сульфита в широком диапазоне потенциалов, причём начало окисления SO_3^{2-} на позолоченном электроде смещено в катодную область. По-видимому, наблюдаемый эффект смещения связан с проявлением электрокаталитических свойств золотого покрытия. Установлено, что золото при этом не растворяется. Для окисления золота в раствор сульфита натрия введены добавки: NaI, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, NaSCN. Методами гравиметрии и ПСЭ показано, что выход по току окисления золота не превысил 3%. Изучено растворение золота в составе бинарных электродов в растворе Na_2SO_3 с добавкой $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, что позволило определить селективность растворения золота в присутствии неблагородных металлов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗМЕРЕНИЮ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ковалева О.В., Курбижекова Н.В.

ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель»

Контрольно-аналитическое управление, Норильск, Россия

chl@nk.nornik.ru

Организация работы и современное оснащение химических лабораторий позволяет использовать самые различные методы определения драгоценных металлов. Учитывая сложность перевода в раствор проб, содержащих платиновые металлы, очень важной является стадия подготовки к измерению.

Появление и развитие систем подготовки проб, включая микроволновые, упрощает процесс перевода пробы в раствор, делает его более производительным и безопасным.

Микроволновая подготовка проб к измерению находит все более широкое применение в аналитической химии. Она хорошо сочетается с наиболее распространенными сегодня методами измерения: атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой.

Микроволновая обработка применяется при подготовке растворов к титриметрическому потенциометрическому измерению.

В микроволновом поле под давлением возможен не только перевод проб в раствор, но и выполнение стадий химического концентрирования драгоценных металлов селективным растворением благородных элементов.

Сложная и трудоемкая процедура тиомочевинного концентрирования драгоценных металлов с применением микроволновых систем становится простой и безопасной.

МИКРОПРОБИРНОЕ НЕЙТРОННО - АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю., Лоренц А.Л.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
drkolesov@mail.ru*

Интерес к благородным металлам (Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, а также Ag и Au) постоянно возрастает. Расширяется поиск новых видов сырья, способов переработки вторичных продуктов и методов определения. Особо важной остается задача его непосредственного аналитического контроля, сопряженного с большим разнообразием химического состава и необходимостью обеспечения должной точности результатов, экспрессности и простоты анализа, а также разработкой адекватных стандартных образцов состава. Важными остаются вопросы форм нахождения и распределения БМ.

В виду высоких (>10 порядков) различий содержания БМ в объектах (и соответственно сильного негативного влияния матрицы на определение БМ), возникает порой необходимость их выделения/концентрирования. Подходящим для этих целей может быть метод микропробирной плавки (МП) с последующим нейтронно-активационным (ИНАА) определением БМ [1].

Разработана схема анализа (с использованием сульфида никеля в качестве коллектора), нашедшая применение для исследования разнообразного вида объектов и материалов. Извлечение БМ составляет $(96 \pm 3) \%$, масса пробы: от 10^{-1} до $5 \cdot 10^2$ мг, ПрО до 10^{-10} - $10^{-12} \%$. Приведены и обсуждены некоторые наиболее интересные результаты анализа [2, 3].

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 20 (2009-2010 г.г., координатор Ю.А. Золотов).

1. Kolesov G.M., Sapozhnikov D.Y. The Analyst. 1995. V.120. N 5. P.1461-1469.
2. Колесов Г.М. Журнал аналит. химии.1994.Т.49.№1.С.56 – 64..
3. Миронов А.Г., Жмодик С.М., Колесов Г.М., Митькин В.Н., Дамдинов Б.Б., Заякина С.Б. Геология рудных месторождений.2008.Т.50.№1.С.47-66

МЕТОД СКРИНИГОВОГО КАРТИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В АНШЛИФАХ БОЛЬШОГО РАЗМЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОЙ ГАММА-АКТИВАЦИОННОЙ АВТОРАДИОГРАФИИ

Колотов В.П., Гроздов Д.С., Догадкин Н.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

Нами было показано, что гамма-активационный анализ является эффективным методом детектирования благородных элементов в геологических образцах. Для обеспечения скринингового картирования платиноидов в образцов большей площади (10-30 см²) разработан аппаратно-программный комплекс для выравнивания активирующей дозы при облучении таких аншлифов в неравномерном поле тормозного излучения микротрона.

Для повышения информативности цифровой автораддиографии предложено использовать восстановление динамики распада смеси радионуклидов посредством математического анализа серии автораддиографических изображений, полученных при «охлаждении» образца. Для этого автораддиограммы первоначально должны быть соосно позиционированы, после чего проводится попиксельная обработка всего пакета изображений. Для этого разработан ряд программ.

Для унификации перевода автораддиографических изображений в цифровую форму с помощью различных сканеров разработана программа *ImgConversion*. Программа преобразует цифровое изображение, полученное с помощью того или иного физического сканера, в новое изображение, приписываемое так называемому «виртуальному» сканеру, особенностью которого является линейный отклик от оптической плотности. Для оценки динамики распада радионуклидов разработана программа *ImgMapping*.

Результатом работы программ являются двумерные массивы, содержащие оцененные значения периодов полураспада и соответствующие погрешности, для каждого пикселя серии изображений,

Для визуализации результатов расчетов, дочернее окно программы генерирует серию вторичных (мета) изображений. На этом этапе можно не только выделить зоны интереса (путем применения масок), содержащие включения тех или иных элементов, но и проследить распределение динамики распада радиоактивности в задаваемых интервалах значений периода полураспада.

Разработанный метод характеризуется сравнительно низким пределом обнаружения, высокой производительностью и обеспечивает анализ образцов, имеющих поверхность площадью в десятки см². Это позволяет позиционировать его как метод скрининга аншлифов, с целью обнаружения зон микровключений платиноидов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00140-а.

АНАЛИЗ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ «ВИТИРИЙ»

¹Лисиенко Д.Г., ¹Домбровская М.А., ²Павликова И.В., ²Курбатова И.Б.
¹ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет—УПИ имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия
²ЗАО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия
lisienko@dpt.ustu.ru
ikb@pm-ural.com

В ЗАО «УРАЛИНТЕХ» разработана технология изготовления зуботехнических сплавов «Витирий» на основе благородных металлов (золота и палладия), не имеющих отечественных аналогов. Общее назначение сплавов – металлокерамическое протезирование. Сплавы на основе благородных металлов обладают высокой химической стойкостью и биологической инертностью, оказывают противовоспалительное и антибактериальное действие на полость рта и весь организм в целом. За счет прочного сцепления слоев керамики и металла протезы способны выдерживать давление до 25 МПа. Кроме того, сплав «Витирий-П», обладающий высокой твердостью, используют для изготовления бюгельных протезов. Сплавы соответствуют международным стандартам, имеют лицензию МЗ РФ, их состав закреплен техническими требованиями. Для контроля состава сплавов разработаны атомно-эмиссионные методики анализа с возбуждением спектров в индуктивно связанной плазме. Определяемыми компонентами являлись Au, Pd, Pt, Ag, Ru, Sn, Zn, Cu и Fe, причем набор анализов зависит от типа сплава. Для перевода объектов в анализируемую форму, представляющую аэрозоль жидкость-газ, подобраны условия растворения материалов, обеспечивающие полноту их вскрытия. Наличие в сплавах «Витирий+» и «Витирий-П» серебра с массовой долей 0,4 и 8,5% обусловило ограниченную временную стабильность растворов и образование осадка хлорида серебра. В ходе создания методик выполнения измерений выбраны свободные от переложений аналитические линии элементов, оптимизированы условия генерации и регистрации аналитических сигналов для спектрометров ОРТИМА различных модификаций, определены концентрационные диапазоны содержания аналитов в растворах. Градуировку аппаратуры проводили по аттестованным смесям, моделирующим состав аналитических проб и приготовленным из ГСО состава растворов ионов или растворов металлов особой чистоты. Методики анализы сплавов аттестованы, их метрологические характеристики установлены в условиях межлабораторной прецизионности, характеристика относительной погрешности определения основных компонентов не превышает 2,5%, легирующих – 5%, примесей - 20%.

**СЕРИЯ АНАЛИЗАТОРОВ DelsaNano – СОВРЕМЕННОЕ РЕШЕНИЕ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НАНОЧАСТИЦ
DelsaNano SERIES – NEW SOLUTION
TO NANOPARTICLE SIZING AND ZETA POTENTIAL MEASUREMENTS**

Колосов Н.В.
ООО «Миллаб», Москва, Россия
nk@millab.ru

Millab Company offers new DelsaNano Series analyzers. The DelsaNano utilizes photon correlation spectroscopy and electrophoretic light scattering techniques to determine particle size and zeta potential of materials including flat surfaces.

За последнее десятилетие нанотехнология стала одной из самых быстроразвивающихся областей науки и промышленности. Наночастицы играют ключевую роль во всех областях нанотехнологии, таких как, наноматериалы, наноконструктурирование. Характеристики различных частиц, от наносфер, наногидрогелей, молекулярных структур, липосом до квантовых точек, находятся в центре развития нанотехнологий. Изучения характеристик этих наночастиц в основном фокусируется на определении их размера и дзета-потенциала.



Компания Миллаб предлагает современную серию анализаторов DelsaNano для определения размера и дзета-потенциала наночастиц., в которых используется методы фотонно-корреляционной спектроскопии и электрофоретического светорассеяния.

Патентованная технология прямого рассеяния через прозрачный электрод позволяет определять размер и дзета-потенциал наночастиц концентрированных образцов. Уникальная электроосмотическая ячейка позволяет определять дзета-потенциал твёрдых плоских поверхностей.

Модели анализаторов серии DelsaNano:

Анализатор DelsaNano C позволяет с высокой точностью и разрешением определять размер и дзета-потенциал частиц.

- диапазон определяемых размеров частиц: от 0,6 нм до 7 мкм
- диапазон размеров частиц для измерения Z- потенциала от 0,6 нм до 30 мкм
- диапазон определяемых молекулярных весов от 10^3 до 3×10^7 Дальтон
- диапазон концентраций образца от 10 ppm до 40%
- диапазон дзета-потенциалов от -200 мВ до +200 мВ
- определение размера и дзета-потенциала в одной ячейке
- определение дзета-потенциала плоских поверхностей и плёнок
- автитрование для частиц и плоских поверхностей

Анализатор DelsaNano HC обладает более высокой чувствительностью и идеально подходит для низко-концентрированных и слабо-рассеивающих образцов.

- диапазон определяемых размеров частиц: от 0,6 нм до 7 мкм
- диапазон размеров частиц для измерения Z- потенциала от 0,6 нм до 30 мкм
- диапазон определяемых молекулярных весов от 10^3 до 3×10^7 Дальтон
- диапазон концентраций образца от 1 ppm до 40%
- диапазон дзета-потенциалов от -200 мВ до +200 мВ
- определение размера и дзета-потенциала в одной ячейке
- определение дзета-потенциала плоских поверхностей и плёнок
- автитрование для частиц и плоских поверхностей

Анализатор DelsaNano S позволяет с высокой точностью, надёжностью и воспроизводимостью определять размер частиц.

- диапазон определяемых размеров частиц: от 0,6 нм до 7 мкм
- диапазон определяемых молекулярных весов от 10^3 до 3×10^7 Дальтон
- диапазон концентраций образца от 10 ppm до 40%

Анализатор DelsaNano Z позволяет с высокой точностью, надёжностью и воспроизводимостью определять дзета-потенциал частиц.

- диапазон размеров частиц от 0,6 нм до 30 мкм
- диапазон концентраций образца от 10 ppm до 40%
- диапазон дзета-потенциалов от -200 мВ до +200 мВ
- определение дзета-потенциала плоских поверхностей и плёнок
- автитрование для частиц и плоских поверхностей

РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГСО СОСТАВА ИРИДИЯ

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А.

*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет—УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия
lisienko@dpt.ustu.ru*

В УГТУ-УПИ по заказу ЗАО «УРАЛИНТЕХ» начаты работы по выпуску и испытаниям государственного стандартного образца (ГСО) состава иридия (комплект СОИ-17), предназначенного для градуировки аппаратуры в атомно-эмиссионном анализе всех марок металла в компактном (по ГОСТ 13099-2006) и порошковом (по ГОСТ 12338-81) состояниях, метрологической аттестации и контроля показателей точности МВИ состава иридия. Область назначения нового комплекта расширена с учетом необходимости контроля химического состава компактного иридия марки И 99,8 по сравнению с ранее разработанным и изготовленным УГТУ-УПИ ГСО 7292-97 состава иридия. В число аттестуемых элементов включены Ag, Al, Au, Ba, Cu, Fe, Mg, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Si, Sn и Ti - примеси, определяемые по ГОСТ 12223.0-76. Дополнительно обсуждается вопрос о приготовлении комплекта стандартных образцов, состоящего из 3 СО, перечень аттестуемых элементов в котором включает Co, Cr, Mo, Re и W – элементы, присутствующие в импортном «давальческом» сырье. С учетом возможных экспортных поставок продукции и контролируемых по требованиям методики ASTM В 671-81 примесей, круг аналитов может быть расширен за счет As, Bi, Cd и Zn.

При изготовлении комплектов предполагается воспроизвести технологию, опробованную при синтезе ГСО 7292-97 и позволяющую установить метрологические характеристики образцов по расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992-98. Все элементы, за исключением Os, Rh, Ru и Si, вводят в порошковый иридий заданной крупности в виде азотнокислых или царсководочных растворов металлов. Кремний наносят в виде золя кремниевой кислоты, а осмий, родий и рутений - в виде седиментированных порошков. Затем материалы подвергают термической обработке в токе водорода, измельчают и усредняют. Образцы готовят порционным смешением синтезированных материалов или последовательным разбавлением матрицей. Матрицей комплекта СОИ-17 служит порошковый иридий, изготовленный ОАО «Красцветмет».

Испытания СО комплектов включают оценивание однородности распределения аналитов, установление содержания аттестуемых элементов в основе, сличение с ГСО 7292-97 для подтверждения прослеживаемости. Полученные оценки будут учтены при расчете аттестованных значений характеристик СО.

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИТИОКАРБАМИНАТНЫМИ
ГРУППАМИ, И ДИТИЗОНА**

¹Лосев В.Н., ²Макаренко Ю.Д.

¹*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, Россия*

²*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
umakarenko@gmail.com*

Для концентрирования палладия используются кремнеземы, модифицированные серосодержащими группами, однако с некоторыми из них образуются комплексные соединения, не имеющие окраски, что не позволяет использовать данные сорбенты для сорбционно-фотометрического определения палладия.

Кремнезем, химически модифицированный дитиокарбаминатными группами (ДТКС) количественно (99,5-99,9%) извлекает палладий(II) из 0,5-2 М HCl со временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 5 минут. В процессе сорбции палладия(II) поверхность ДТКС окрашивается в слабо желтый цвет. Спектр диффузного отражения (СДО) поверхностного комплекса палладия(II) представляет собой ниспадающую кривую без выраженных максимумов и перегибов.

Жесткое закрепление функциональной группы на поверхности кремнезема не позволяет образовывать координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов палладия(II). В этом случае реализуется возможность координации поверхностным комплексом палладия(II) других внешних лигандов из раствора с образованием на поверхности ДТКС смешаннолигандных комплексов.

В качестве внешнего лиганда использован дитизон. Обработка ДТКС с сорбированным палладием(II) $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М растворами дитизона приводит к интенсивному окрашиванию поверхности сорбента в красный цвет. СДО представляет собой широкую полосу с максимумом при 530 нм. Образование интенсивно окрашенного смешаннолигандного поверхностного комплекса палладия(II) использовано при разработке его методики сорбционно-фотометрического определения.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, равен 0,05 мкг палладия, сорбированного на 0,1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется до 10 мкг на 0,1 г сорбента. Относительное стандартное отклонение при определении более 0,5 мкг палладия не превышает 0,05. Сорбционно-фотометрическому определению палладия не мешают $1 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^5$ кратные количества цветных металлов и железа.

О РАСШИРЕНИИ КРУГА ОБЪЕКТОВ АНАЛИЗА В ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

Лосева М.П., Блохина М.Л., Волкова Е.А.

Открытое акционерное общество

*«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия
хаochief@knfmp.ru*

Около года назад в ЦЗЛ ОАО «Красцветмет» начали осваивать методики количественного химического анализа минерального сырья, горных пород, руд различного состава, продуктов их переработки. Громадный опыт и высокая квалификация аналитиков позволили быстро внедрить шесть методик III категории точности по ОСТ 41-08-212-04, а также частично расширить область действия собственных аттестованных методик по определению содержаний драгоценных металлов, распространив их на новые для аналитиков «Красцветмет» геологические объекты. Значительно расширена область аккредитации лаборатории.

В ЦЗЛ применяются химические, инструментальные и комбинированные методы анализа: пробирное концентрирование, гравиметрия, потенциометрия, кулонометрия, УФ и ИК-спектроскопия, хроматография, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с ИСП, масс-спектрометрия с ИСП. Определение содержания драгоценных металлов производится с высокой точностью в интервале от долей г/т практически до 100 %. Используя собственный богатый опыт анализа сложных сырьевых объектов, изучив спрос на услуги по анализу геологических объектов, аналитики ЦЗЛ в короткий срок освоили, официально внедрили в соответствии с РМГ 76-2004 отраслевые методики количественного химического анализа минерального сырья и продуктов его переработки:

- Определение содержания от 0,1 г/т до 100 г/т золота пробирным и пробирно-атомно-абсорбционным методом;
- Определение содержания от 0,2 г/т до 2000 г/т серебра пламенным атомно-абсорбционным методом;
- Определение общего содержания от 1 % до 50 % серы гравиметрическим методом;
- Определение содержания от 0,01 % до 99,5 % порообразующих компонентов (оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа) атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой;
- Определение около тридцати элементов от 0,0001 % до 50,0 % атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой после мультикислотного разложения;

- Определение около тридцати элементов от 0,000001 % до 1,0 % методом масс-спектрометрии после мультикислотного микроволнового разложения материала пробы.

Налаживается постоянный внешний контроль качества аналитических работ, заключен договор с ВИМС на участие в МСИ по анализу геологических проб. Успешно выполнены первые крупные заказы.

Следующим этапом работы рассматривается создание ряда собственных методик количественного химического анализа геологических объектов, а также материальной базы Центра оказания услуг по анализу минерального сырья.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ СОСТАВА РАСТВОРА ОСМИЯ

Мадин М.И., Озерова Т.А.

*Институт геологических наук им. К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан
madinm@yandex.ru*

С целью метрологического обеспечения контроля содержания осмия в ряде технологических продуктов при металлургическом переделе отходов сернокислотного производства в процессе получения перрената аммония был создан стандартный образец предприятия (СОП) состава раствора осмия.

В Республике Казахстан не разрабатываются соответствующие типы МСО, ГСО, ОСО и отсутствуют условия для их выпуска ввиду малого числа лабораторий, владеющих методами анализа этого элемента, поэтому экономически целесообразно и метрологически обосновано создание СОП состава раствора осмия.

Материал СОП представляет собой раствор осмиевой кислоты в 0,5 молярной гидроокиси калия.

Метрологические характеристики СОП состава раствора осмия были установлены в процессе его аттестации при проведении экспериментальных исследований в условиях одной лаборатории /1/ с помощью стандартного образца (СО) фирмы «Bernd Kraft GmbH», разрешенного к применению на территории РК в соответствии с требованиями /2/. Нормируемыми характеристиками являются значение аттестуемого содержания осмия, его погрешность и срок годности СОП состава раствора осмия.

Разработанный СОП будет применяться для аналитического сопровождения технологических процессов, контроля погрешности МВИ в процессе их создания и применения, а также для других видов метрологических работ, связанных с экспериментальной оценкой состояния измерений, в частности, СОП состава раствора осмия будет использоваться для установления метрологических характеристик методики измерения содержания осмия в твердых промпродуктах и технологических растворах редкометального производства.

1 СТ РК 2.43-2002. Разработка и утверждение стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов предприятий.

2 СТ РК 2.79-2004. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов зарубежного выпуска. Порядок допуска к применению. Основные положения.

СОЗДАНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

¹Мадин М.И., ²Калиева А.Б., ¹Озерова Т.А.

¹Институт геологических наук им. К.И.Сатпаева, Алматы, Республика Казахстан

²РГП «Жезказганредмет», 100600, РК, Жезказган, Республика Казахстан

madinm@yandex.ru

Методика измерения содержания осмия в технологических продуктах редкометалльного производства разработана и аттестована в соответствии с требованиями межгосударственных стандартов (РМГ).

Методика устанавливает порядок определения массовой концентрации осмия в интервале от 0,1 до 50 мкг/см³ фотометрическим способом с предварительным обогащением путем дистилляции осмия. Анализируемые технологические продукты различаются по своему агрегатному и химическому составу. Для разложения твердых продуктов необходимо предварительное спекание, дальнейшая схема выполнения анализа (отгонка осмия и проведение измерений) одинакова для всех проб, что позволяет определять концентрацию осмия во всех продуктах.

Оценка метрологических характеристик методики проводилась на основе внутрилабораторного эксперимента с помощью СОП состава раствора осмия Ос-002-2009.

Методика обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица - Характеристики погрешности и неопределенности измерений методики

Поддиапазон измерения концентрации, мкг/см ³	Показатель точности $\pm \Delta$, мкг/см ³	Расширенная неопределенность $\pm U$, %
0,10 – 0,29	0,06	30
0,30 – 0,99	0,15	20
1,00 – 2,99	0,40	20
3,00 – 9,99	0,50	15
10,0 – 29,9	2,0	15
30,0 – 50,0	6,0	15

Разработанная методика будет использоваться для изучения распределения осмия и выявления каналов его потерь в технологическом процессе переработки осмийсодержащих продуктов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ

Маркова И.В., Широкова В.И.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
vishir@yandex.ru*

Для потенциостатического кулонометрического определения золота в качестве растворов фоновых электролитов в известных методиках используются, как правило, солянокислые растворы и проводится предварительное отделение серебра, если оно присутствует в образцах.

Проведено изучение электрохимического поведения ионов Au(III) в аммиачных растворах различного состава в присутствии Ag(I), найдены зависимости потенциалов пиков тока и величин токов пиков электровосстановления от соотношения содержаний Au(III) и Ag(I) в растворе, pH раствора и др. на платиновом электроде большой поверхности [1]. На основании экспериментальных данных для потенциостатического кулонометрического определения Au(III) в присутствии Ag(I) предложен раствор фонового электролита состава 0,8М KNO₃ + 0,2М NH₄OH. Установлено оптимальное значение pH в области 2-3, где потенциалы пиков тока восстановления комплексных соединений Au(III) и Ag(I) различаются более чем на 500 мВ. Потенциал электролиза, равен E=0,3В (относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода), предложены методические решения для потенциостатического кулонометрического определения Au(III) в присутствии Ag(I). Найдено, что серебро не мешает определению золота до соотношений Au(III) /Ag(I) = 3)/1. Величина вклада фонового значения не превышает 8%, но его учет необходим. Погрешность определения Au(III) в присутствии Ag(I) не превышает 0,2% для содержаний золота до 3 мг в навеске, воспроизводимость измерений характеризуется величиной относительного стандартного отклонения s_r не более 0,003 при доверительной вероятности P=0,95.

[1] Маркова И.В., Широкова В.И., Вишнякова А.Г. Вольтамперометрия золота и серебра с медленной разверткой потенциала в аммиачных растворах на платиновом электроде/ Аналитическая химия-новые методы и возможности. Съезд аналитиков России. 26-30 апреля 2010 г. Тезисы докладов. М.: Издательский Дом МИСиС. 2010. С. 183.

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В БОЛОТНЫХ И НАЗЕМНЫХ МХАХ

Меркулов В.Г., Кабанов Д.В., Нестерова Ю.В., Масленников Ю.С.
НИИ ядерной физики НИ ТПУ, Томск, Россия
npi@tpu.ru

Анализ растительных материалов на содержание благородных металлов достаточно широко используется при биогеохимических методах поиска месторождений БМ [1], при разработке лекарственных препаратов на основе растительного сырья (БМ обладают рядом ценных фармакологических свойств), при проведении экологического мониторинга и других направлений прикладных научных исследований.

В большинстве методов анализа биологических матриц производят предварительную минерализацию проб, в том числе и при радиохимическом варианте нейтронно-активационного анализа. В связи с этим целью данной работы является разработка метода анализа разных видов мхов методом ИНАА на содержание золота, серебра, иридия и платины при использовании разработанной схемы разложения, которая учитывает частичную деструкцию объекта уже в процессе облучения, как за счет процессов радиолиза, так и эффекта Сциларда-Чалмерса (стабилизация аналитических радионуклидов в иных химических формах отличных от материнских).

Измерения удельных активностей облученных (предварительно высушенных при 85 °С) в потоке тепловых нейтронов проб проводились с использованием гамма-спектрометра на базе ОЧГ-детектора и анализатора импульсов DSA-1000 с разрешением 1,5 кэВ по кобальт-60. В качестве стандартов были использованы искусственные эталоны БМ и комплект СОГ-13. Разложение облученных проб проводили в присутствии изотопных носителей «мокрым» методом (последовательная обработка хлорной, смесью соляной и азотной кислот) при нагревании не более 60-70 °С. Экстракцию, при необходимости, золота (Au-198, Au-199) проводили растворами органических сульфидов, иридия-алкиланилином. На каждой стадии проведения радиохимических процедур проводили измерения активностей определяемых элементов для контроля за их химическим выходом.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют об отсутствии на значимом уровне потерь определяемых золота, серебра, платины и иридия при проведении радиохимических операций разложения и концентрирования.

[1] Варлачев В.А., Резчиков В.И., Стреляев В.И. Биогеохимический метод определения золотосодержащих рудных тел. Труды НИИ ЯФ ТПИ, вып.10, М.: Энергоатомиздат, 1984, с 32

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ
ЭКСТРАКТАХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ
НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА**

¹Митькин В.Н., ²Меркулов В.Г., ¹Галицкий А.А., ¹Шавинский Б.М., ¹Керженцева В.Е.,
³Цимбалист В.Г., ³Заякина С.Б., ³Жмодик С.М., ⁴Перевозчиков Л.Ф.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²НИИ ядерной физики при Томском политехническом университете, Томск, Россия

³Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴ООО “Центр экологического и техногенного мониторинга”, Москва, Россия

galizky@niic.nsc.ru

Целью исследования являлось определение Au, Ag, Ir и Pt (по ¹⁹⁹Au) методом инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) в органическом веществе рудных и технологических материалов, содержащих углеродистое вещество (УВ), в т.ч. в черных сланцах (ЧС), и сопоставление полученных данных с результатами независимых методов – экстракционного варианта атомно-абсорбционной спектрофотометрии (ЭК ЭТА ААС) с электротермической атомизацией и атомно-эмиссионного анализа с использованием двухструйного дугового плазматрона (ДДП МАЭС). В работе представлены результаты изучения органических экстрактов из геологических и технологические проб рудных ЧС Зун-Холбинского и Тургеневского месторождений (образцы РЗХ-1, ФХЗ, КСО-ЧС-П), а также бурые угли Тюльганского разреза (БУ-ТМ). Подготовку хорошо гомогенизированных материалов проводили методом механоактивации предварительно усредненных проб массой не менее 500 г (ср. размер частиц 1-2 мкм). Температура сушки при пробоподготовке не превышала 80°C. При обработке проб, содержащих УВ растворителями C₆H₆, i-PrOH, C₆H₅CH₃, CHCl₃ получены органические экстракты, из которых сушкой выделено 15 концентратов органического вещества (ОВ).

Полученные пробы ОВ проанализированы методом ИНАА (интегральный поток – $1 \cdot 10^{16}$ нейтрон/см²) с использованием геостандартов SARM-7, СОГ-13 и лабораторных стандартов. Показано, что во всех выделенных ОВ содержится Au (0.05-4 г/т), Ir (0.005-0.14 г/т) и Ag (2-32 г/т) при количествах в породах растворимого в органике ОВ от 0.14 до 6.4 %. Максимальные концентрации иридия, золота и серебра найдены в ОВ, выделенном из пробы КСО-ЧС-П (кандидат в геостандарты): Au - 3.6 ± 0.4 г/т, Ag - 32 ± 4 г/т и Ir - 0.13 ± 0.02 г/т. Предел обнаружения платины методом ИНАА (по ¹⁹⁹Au) в ОВ ограничен 0.005-0.5 г/т. Содержания золота и серебра в ОВ по данным ИНАА удовлетворительно сопоставляются (в пределах ошибок методов) с результатами других методов. В ОВ методами ЭК ЭТА ААС и ДДП МАЭС определены также Pt, Pd и Rh.

Работа выполнялась в рамках интеграционного проекта СО РАН № ИП-29.

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

¹Морозова А.П., ²Мазняк Н.В., ²Лосев В.Н.

¹*Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия*

²*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», Красноярск, Россия
vesol@online.ru*

Высокая чувствительность и уникальные возможности атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в графитовой печи делают ее весьма перспективной для использования в биохимическом анализе различных патогенозов, в том числе из-за малых количеств исследуемых образцов.

Известно, что соединения платины, имея удовлетворительный терапевтический индекс (отношение биологической активности к токсичности), являются одними из наиболее действенных и широко применяемых противоопухолевых препаратов. После введения препарат экстенсивно распределяется в жидкостях и тканях организма, биотрансформируется, аккумулируется в опухолевых и частично в здоровых тканях, затем выводится из организма в виде неактивных платиносодержащих метаболитов.

Для оценки критериев ответных реакций организма исследована возможность прямого электротермического атомно-абсорбционного определения платины на спектрометре Квант Z.ЭТА фирмы ООО «Кортэк» (г. Москва) в аутобиологических жидкостях (моча, кровь, плазма) и тканях различных органов (после «мокрой» минерализации проб в открытых или автоклавных системах в смеси $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$) с пределом обнаружения на уровне 5 ppb.

Ввиду сложного состава анализируемых объектов на стадии измерения аналитического сигнала важно оценить сигнал неатомного поглощения, который не всегда устраняется аппаратурной функцией. В работе использованы приемы пошагового программирования ряда параметров на всех стадиях температурно-временной программы нагрева печи с целью максимального разрушения и удаления из аналитической зоны оставшихся после разложения компонентов конкретной матрицы.

Предложенные подходы позволяют осуществлять контроль за распределением платины между жидкостями и тканями организма после введения препарата. Правильность результатов определения платины подтверждена сопоставлением с данными, полученными независимыми методами.

УЛЬТРАЗВУКОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБ – АЛЬТЕРНАТИВА ПРОБИРНОМУ МЕТОДУ В МАССОВОМ АНАЛИЗЕ

Плескач Л.И., Чиркова Г.Д.

*Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан
pleskachl@yandex.ru*

Основным методом определения золота и серебра в золотодобывающей отрасли остается пока пробирный анализ. Главное достоинство его – большая навеска пробы (до 100 г), что важно для получения надежных результатов определения золота в рудах с неравномерным его распределением. Но пробирный метод имеет и ряд серьезных недостатков: высокую стоимость анализа, большую длительность (6-8 часов), малую производительность, низкую чувствительность (полуколичественный результат на уровне 0,2 г/т). Кроме того, искусством пробирной плавки не всякий аналитик может овладеть даже за год. Поэтому еще в начале 80-х годов Мингео СССР было озабочено поиском альтернативных методов определения золота и серебра с повышенной производительностью.

Для форсирования разработок экспрессных методов анализа Мингео СССР организовало при Казахском госуниверситете нашу отраслевую лабораторию ультразвукового (УЗ) разложения минерального сырья. Ультразвук позволяет за несколько минут количественно извлечь золото царской водкой из навесок до 100 г. После разбавления раствора водой золото можно за 1-2 минуты определить на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС). В итоге на весь анализ порошковой пробы требуется не более 15 мин, при этом надежность и точность результатов для содержаний 0,1-5 г/т выше, чем у пробирного метода. Еще в 1985-1989 годах при разработке УЗ метода разложения было проведено сопоставление его характеристик со стандартным – пробирным. Сопоставление проводили при участии ведущих специалистов головных отраслевых институтов – ЦНИГРИ, ВИМСа (Мингео СССР) и ВНИПИ «Механобр» (Минцветмет СССР). Было установлено, что при анализе одних и тех же объектов с содержанием золота от 0,5 до 20 г/т погрешность пробирного метода в среднем в 2 раза выше, сильнее влияние состава пробы. Наибольшую погрешность пробирный дал при анализе пиритов (занижение до 40% отн.), наименьшую – при анализе силикатных и карбонатных пород. Потери золота в процессе пробирного анализа достигали 15% отн. При атомно-абсорбционном определении золота с УЗ разложением из навески 50 г в тех же пробах средняя погрешность не превышала 7% отн.

Методика УЗ разложения была аттестована по государственным стандартным образцам состава, многократно испытана в ведущих лабораториях Мингео СССР в городах Москва (ЦНИГРИ, ВИМС), Алма-Ата, Свердловск, Киев, Ленинград, Петропавловск-

Камчатский. Убедившись таким образом в надежности АА метода с УЗ разложением, Мингео СССР в 1989 году утвердило методики определения золота и серебра из навески 10-50 г в качестве отраслевых для подсчета запасов месторождений (Инструкции № 327-ХС и № 328-ХС). Аналогичная методика АА определения цветных металлов была аттестована и утверждена Мингео СССР в 1987 году (Инструкция № 263-С).

Проведенная нами тщательная метрологическая аттестация УЗ методик с отдельной оценкой составляющих погрешностей - этапа УЗ разложения, матричного эффекта, этапа фотометрирования - показала, что наибольшую ошибку (не менее 90%) вносит само измерение аналитического сигнала (фотометрирование). Поэтому надежность и точность результатов целиком зависят от метрологических характеристик спектрометра. Российский прибор «Квант-2А» по золоту имеет чувствительность в 5 раз выше зарубежных, что принципиально важно для контроля золотодобычи. При навеске 50 г прибор «Квант-2А» гарантирует надежное определение золота от содержания 0,05 г/т без экстракции. В текущем году на трех предприятиях Казахстана в круглосуточном режиме работают комплекты анализаторы «Волна-4МТ»+ «Квант-2А». Благодаря титановой УЗ ванне с четырьмя стаканами суточная производительность достигает 400 навесок.

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

¹Селина Е.А., ^{1,2}Белоусов О.В., ²Калякин С.Н., ²Жижаяев А.М.
¹Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
²Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
Selina_elenal@list.ru

Определение содержания благородных металлов в минеральном сырье представляет собой достаточно трудоемкий и длительный процесс, основной целью которого является максимально полное растворение пробы с удержанием всех анализируемых компонентов в растворе. Для исключения использования фторидных технологий вскрытия упорных силикатных, алюмосиликатных и др. минеральных объектов, содержащих благородные металлы, нами предложен комбинированный способ, включающий последовательные операции низкотемпературного щелочного сплавления и автоклавной кислотной окислительной обработки проб. Применение закрытых автоклавных систем исключает поступление газообразных токсичных веществ в окружающую среду и потери определяемых веществ.

Для разложения силикатных матриц использовали щелочной плав КОН + NaOH, эвтектического состава, содержащий 50 мол.% КОН, который позволяет проводить низкотемпературное вскрытие при температурах от 170 до 250°C. Данный температурный режим, в свою очередь, дает возможность использовать тигли из фторопласта – наиболее подходящего материала для работы в агрессивных средах.

Исследована эффективность разложения сырья при избытке щелочного плава (1–6-кратный по отношению к массе навески). Время сплавления изменяли в интервале от 0,5 до 5 часов с механическим перемешиванием плава в открытой системе. После охлаждения полученных плавов проводили их выщелачивание водой, центрифугирование кеков с последующей окислительной автоклавной обработкой в 6М соляной кислоте при температуре 170°C. В полученных растворах после автоклавного выщелачивания содержание БМ определяли атомно-абсорбционным анализом. Качественный рентгеноспектральный анализ состава нерастворившихся микрочастиц выполняли на энергодисперсионном спектрометре SwiftED (Oxford Analytical) растрового электронного микроскопа ТМ-1000 (Hitachi).

Установлено, что для различных силикатных материалов предложенный комбинированный метод вскрытия обеспечивает полный перевод благородных металлов в анализируемый раствор.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА И МЕДИ

Сергиенко Е.А., Щеглова Н.В.

Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

Sergienko-kate@mail.ru, nat42315274@yandex.ru, chem_dec@lan.krasu.ru

В природе золото встречается в самородном виде и обычно содержит примеси серебра, меди, висмута и других металлов в качестве продуктов распада твердых растворов.

Современные наука и техника, ставят перед аналитическим контролем объектов повышенные требования относительно чувствительности и селективности определения. Эти требования актуальны и для определения золота.

В работе исследовалась возможность определения золота методом инверсионной вольтамперометрии в присутствии серебра и меди, как элементов, обладающих наиболее близкими химическими свойствами. В настоящее время актуальность данного метода подчеркивается сравнительной дешевизной аппаратуры в отличие от атомно – эмиссионного и атомно – абсорбционного методов анализа, а так же возможностью определения золота в широком интервале концентраций.

В результате проведенных исследований разработана методика определения золота на приборе вольтамперометрическом анализаторе ТА – 4 ООО «НПП ТОМЬАНАЛИТ».

Определены параметры инверсионно – вольтамперометрического определения золота: развертка потенциала; природа и оптимальная концентрация фона; оптимальное время анодного растворения золота; оптимальное время накопления золота; время успокоения.

Определен потенциал накопления, при котором наблюдается полное соответствие введенного и найденного количества золота.

Изучено мешающее влияние серебра (I) и меди (II) на определение золота вольтамперометрическим методом.

Определен диапазон концентраций ионов золота определяемых методом инверсионной вольтамперометрии и произведена оценка воспроизводимости предложенного метода.

Получены вольтамперограммы для фонового раствора и для растворов с различными содержаниями золота, а так же вольтамперограммы определяемого иона в присутствии ионов Ag^+ и Cu^{2+} .

**МЕТОДИКА ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД
С КОЛЛЕКТИРОВАНИЕМ В СВИНЕЦ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 750-850°С**

Серебряный Б.Л., Симакова Л.Г., Мандругин А.В.
ФГУП ЦНИГРИ, Москва, Россия
mandrugin@mail.ru

Основным методом определения золота в рудах и продуктах их обогащения является пробирный анализ, главное преимущество которого – возможность использования больших навесок проб (30-50 г). Одним из недостатков пробирного анализа является его энергоемкость, обусловленная жесткими условиями проведения его основной операции – тигельной плавки: высокой температурой (1000-1200°С) и продолжительностью (от 40 мин. до 2 час.).

В ЦНИГРИ проведены исследования по использованию в тигельной плавке более легкоплавкой и реакционноспособной шихты, позволяющей существенно снизить температуру и длительность процесса тигельной плавки. Показано, что замена соды (температура плавления 850°С) на гидроксид натрия (температура плавления 318°С) позволяет проводить тигельную плавку с коллектированием золота в свинцовый сплав при температуре, начиная с 600°С. Изучено влияние состава шихты, времени и температуры плавки на скорость и полноту извлечения золота в свинцовый сплав из проб различного состава. Определены оптимальные условия для количественного извлечения золота в свинцовый сплав.

В результате проведенных исследований разработана методика пробирного анализа, позволяющая проводить тигельную плавку при температуре 750-850°С за время 20-30 мин. в обычных шамотных тиглях.

Значительное снижение температуры и времени тигельной плавки приводит к снижению энергозатрат, увеличению производительности анализа и уменьшению его стоимости. При этом для плавки могут использоваться не только печи специальной конструкции, но и обычные муфельные печи.

Правильность определения золота предложенным методом подтверждена анализом Государственных и отраслевых стандартных образцов, а также путем сравнения с результатами анализа рядовых проб различных месторождений, полученных путем традиционного пробирного анализа.

Разработанная методика утверждена Научным советом по аналитическим методам (НСАМ) при ВИМС, Министерство геологии, по III категории точности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

¹Сидорова И.А., ¹Буйновский А.С., ²Колпакова Н.А.

¹Северский технологический институт - филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Северск, Россия

²Национальный исследовательский томский политехнический университет,
Томск, Россия
bas@ssti.ru

Анализ геологических проб на рений является непростой задачей из-за низких промышленных содержаний, а также из-за наличия в руде сопутствующих ему вольфрама и молибдена, которые мешают определению рения известными методами анализа. Сорбционное концентрирование перренат-ионов (ReO_4^-) активированным углем (АУ) является одним из наиболее эффективных способов извлечения ReO_4^- из растворов с высоким содержанием солей цветных и других металлов.

Целью данной работы было разработать методику рентгенофлуоресцентного определения рения в золоторудном сырье.

Так как в рудах основными сопутствующими рению элементами являются молибден и вольфрам, было изучено их влияние на процесс сорбционного концентрирования перренат-ионов АУ. В результате проведенных работ установлено, что молибден при его соотношении к рению 100:1 не оказывает влияние на определение перренат-ионов методом РФА. Поэтому определение рения методом РФА в присутствии этого элемента возможно. Однако присутствие вольфрама влияет на определение рения, хотя их аналитические линии и не накладываются друг на друга. Суть воздействия вольфрама состоит в поглощении флуоресцентного излучения рения и снижении его аналитического сигнала. Однако при соблюдении ряда условий это влияние нивелируется.

С целью определения оптимальных условий концентрирования перренат-ионов на активированном угле марки БАУ-А варьировались следующие параметры: рН раствора, продолжительность сорбции, температура, соотношение Mo, W и Re. Построены градуировочные кривые для определения рения в стандартных растворах в диапазоне концентраций 0,5 – 100 мг/л и для определения рения в золоторудном сырье в присутствии молибдена и вольфрама в диапазоне концентраций 0,25 – 5 мг/л.

ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Муродов Б.А.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Экстракцию платиновых металлов изучали спектрофотометрическим методом, используя характерное поглощение комплексов металлов с О-этилметилдитио-фосфоновой, О,О-диизопропилдитиофосфорными кислотами. Состав экстрагируемых комплексов устанавливали методом изомолярных серий, методом молярных серий, методом молярных отношений наклонов. Выделенные из экстрактов комплексы, в большинстве случаев, идентичны по составу комплексам, осаждённым в водной среде. Результаты изучения комплексных соединений методом экстракции были использованы для разработки экстракционно-спектрофотометрических способов определения микрограммовых количеств металлов с помощью О-этилметилдитиофосфоновой и О,О-диизопропилдитиофосфорных кислот.

Предлагаемые способы определения палладия, родия и осмия в технических объектах с использованием О-этилметилдитиофосфоновой и О,О-диизопропилдитиофосфорных кислот обладают всеми достоинствами экстракционно-фотометрических методов: высокая чувствительность и точность, избирательность и универсальность, экспрессность и простота выполнения анализа.

С помощью радионуклидов благородных металлов (б.м.) изучено влияние меди, никеля, железа и кобальта при соотношении б.м..ц.м. (цветные металлы) = 1:30, 1:50, 1:200 на концентрирование следовых количеств Pt - $9,2 \cdot 10^{-4}$, Ir - $1,1 \cdot 10^{-4}$, Os - $0,6 \cdot 10^{-4}$, Ru - $3,4 \cdot 10^{-4}$, Pd - $3,0 \cdot 10^{-4}$, Au - $8,4 \cdot 10^{-4}$ г/мл из кислых и щелочных растворов с применением О,О-диизопропилдитиофосфата калия (0,1 - 4 М HNO₃). На основании полученных данных разработана и предложена новая схема извлечения платиноидов и золота из кислых растворов медно-никелевой руды. Найдены условия реэкстракции платиновых металлов (5 М NH₄OH). Предложены экстракционно-фотометрические способы определения палладия, родия и осмия в технических объектах в виде О-этилметилдитио-фосфонатов и разработана нейтронно-активационная методика определения платины и палладия в сульфидных минералах (халькопирите, пирротине и пирите) с радиохимической очисткой их от мешающих радиопримесей с применением КУ-2 и экстракции О,О-диизопропилдитиофосфатом калия. Предел обнаружения платины и палладия соответственно составил 1-10 - 2-10 отклонение платины: $\pm 9-33\%$, палладия: $\pm 8-20\%$.

ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С О,О -ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФАТАМИ ХЛОРОФОРМОМ ИЗ СИЛЬНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Мардонов О., Пардаев О.Т.
Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан
hhturaev@rambler.ru

Соединения О,О - диизопропилдитиофосфатов (Д-і-ПДФ) платиновых металлов хорошо экстрагируются в хлороформ. Металлы, дающие менее прочные комплексы с анионами кислот, экстрагируются преимущественно из кислых растворов (соляной, азотной и серной кислоты). Нами исследована степень извлечения платины и палладия в зависимости от концентрации кислот в водной фазе.

Установлено, что экстракционное равновесие наступает в первые 40 минут. При этом, о достижении равновесия судили по значениям коэффициентов распределения благородных металлов. Для дальнейшего изучения закономерностей экстракции благородных металлов выбраны следующие условия: органический растворитель - хлороформ, время контакта фаз - 60 мин.

Платина (IV) максимально извлекается из азотнокислых растворов. Следовательно, с остатками азотной кислоты образует менее прочные комплексные соединения, чем с хлор-ионами. Поэтому менее прочные комплексы платины с нитрат - ионами уступают место крупному аниону дитиофосфатов и образуют экстрагируемые комплексы. При однократной экстракции платина (IV) извлекается из растворов серной кислоты более чем на 80%, а из соляной кислоты (1,5-3 М) - не менее чем на 75%. Ниже и выше этой концентрации степень ее экстракции несколько снижается. Палладий экстрагируется при трехкратной экстракции из солянокислых (0,05-5 М) растворов. Сравнительно высоко степень его экстракции (95%) из азотнокислых растворов 8-11 М HNO_3 . Видимо, сернокислые соединения палладия относительно прочнее, что ухудшает его экстракцию из сернокислых растворов.

**МАСС - СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОИДОВ, СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, МЕДИ, НИКЕЛЯ
И КОБАЛЬТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ - ПРЕТЕНДЕНТАХ
НА СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА**

Тюрин Д.А., Колесов Г.М.

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им.В.И.Вернадского РАН, Москва, Россия
dima1991@mail.ru*

Предложена концепция анализа и разработана методика определения ряда элементов в образцах, предназначенных для аттестации их в качестве СОС на содержание некоторых БМ, Ni, Cu и Co в геологических объектах.

Образцы растирали в сапфировой ступке в присутствии этанола, отбирали пробу, взвешивали ее, вводили внутренние стандарты (Lu, Ir, Bi) в виде растворов. Добавляли графит в качестве проводящей добавки, смесь перемешивали с этанолом, высушивали, прессовали в таблетку, помещали ее в ионный источник для измерения в искровом (SM-602:ANS 2) или лазерном (МС - 3101) масс-спектрометрах. Ионы регистрировались на пленке УФ-4, плотность «почернения» линий и содержание элементов определяли с помощью измерителя спектров АИС. В качестве противозэлектрода применяли проволоку из Ta или Cu (для исключения наложения иона TaO⁺ на ¹⁹⁷Au). Для образца сравнения использовали пробу диабаз W2, с предварительно добавленными растворами платиноидов известной концентрации. Дисперсия единичных измерений (S_r) составляла от 0,05 до 0,2. Проведен анализ образцов руд и промпродуктов (концентратов, шламов, хвостов и т.п.). Некоторые результаты в качестве примера приведены в таблице.

Таблица. Содержание БМ (в 10⁻⁴ %) и матричных элементов (в %) в сульфидных рудах

Эл-т	Руда сульфидная медно-никелевая			Смесь пирротиновых руд		
	МС	НАА	Аттест.	МС	НАА	Аттест.
Pt	2.3	2.20	2.1±0.1	2.14	2.16	2.1±0.1
Pd	6.9	-	7.5±0.3	9.08	-	9.4±0.3
Rh	0.07	-	0.069±0.002	0.46	-	0.40±0.03
Ir	<0.03	0.0090	0.0077±0.0014	<0.03	0.051	0.047±0.003
Ru	0.02	0.019	0.019±0.03	0.15	0.152	0.14±0.01
Au	0.44	0.433	0.45±0.08	0.61	0.61	0.65±0.05
Ag	8.6	8.50	8.6±0.4	10.3	10.1	10.4±0.8
Ni	0.80	0.80	0.78±0.02	2.4	2.40	2.42±0.03
Cu	2.4	-	2.36±0.03	3.9	-	3.88±0.03
Co	0.019	0.0191	0.0199±0.0008	0.12	0.111	0.111±0.005

Сравнение полученных результатов с данными нейтронно-активационного анализа и с аттестованными значениями свидетельствует о хорошей сходимости результатов и о перспективности применения масс-спектрометрического метода определения БМ в исследовании состава разнообразных геологических объектов.

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЙ-РОДИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»

Хабеев И.А.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

analit@knfmp.ru

Была изучена возможность экспрессного рентгеноспектрального определения платины, палладия и родия в сплавах рентгенофлуоресцентным методом анализа.

Материал, поступающий на анализ, представляет собой стружку, прошедшую через сито со стороной ячейки 1 мм. Из-за длительности и трудоемкости операций растворения или сплавления материала подготовка пробы состояла из прессования стружки усилием 40 тонн в таблетку диаметром 20 мм. Твердость материала не позволила получить идеально ровную облучаемую поверхность.

Для снижения влияния поверхности на результат анализа, было использовано в качестве аналитического параметра отношение интенсивностей аналитических линий определяемых элементов. Было принято, что отношение интенсивностей для двух определяемых элементов пропорционально отношению их массовых долей во всем диапазоне определений.

Тогда для Pt-Pd-Rh-сплава получаем следующую систему уравнений:

$$\left. \begin{aligned} (I_{Pd} / I_{Rh}) &= k_1 (C_{Pd} / C_{Rh}) \\ (I_{Rh} / I_{Pt}) &= k_2 (C_{Rh} / C_{Pt}) \\ C_{Pd} + C_{Rh} + C_{Pt} &= 1 \end{aligned} \right\} (1)$$

Условие нормировки добавлено из-за того, что уравнение $(I_{Pd} / I_{Pt}) = k_3 (C_{Pd} / C_{Pt})$ не является независимым. Решение системы (1) выглядит следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} C_{Pd} &= I_{Pd} / (I_{Pd} + k_1 I_{Rh} + k_1 k_2 I_{Pt}) \\ C_{Rh} &= k_1 I_{Rh} / (I_{Pd} + k_1 I_{Rh} + k_1 k_2 I_{Pt}) \\ C_{Pt} &= k_1 k_2 I_{Pt} / (I_{Pd} + k_1 I_{Rh} + k_1 k_2 I_{Pt}) \end{aligned} \right\} (2)$$

С помощью градуировочных образцов были построены графики $(I_{Pd} / I_{Rh}) = f(k_1)$ и $(I_{Rh} / I_{Pt}) = f(k_2)$. Для анализируемой пробы после измерения интенсивностей достаточно рассчитать их отношения, определить коэффициенты k_1 и k_2 по формулам (2), рассчитать искомые содержания.

Испытания были проведены на сплавах PtPdRh-5-5 и PtPdRh-16-3. Полученные результаты позволяют аттестовать эти сплавы в соответствии с требованиями ТУ 1995-080-00196533-2004 «Сетки катализаторные вязаные с активированной поверхностью из платиновых сплавов».

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В РЕАЛИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ПРОДУКЦИИ ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»**

Хобякова И.Б.

Открытое акционерное общество

«Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Красноярск, Россия

analit@knfmp.ru

ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова» – единственное предприятие в России, которое занимается аффинажем всех восьми драгоценных металлов, включая металлы платиновой группы, золото и серебро.

Химический состав благородных металлов и их сплавов является важнейшим показателем, определяющим их качество и стоимость.

Благородные металлы и их сплавы традиционно находятся в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, которое в значительной мере реализуются с помощью государственных стандартов.

Метрологическое обеспечение аналитического контроля качества благородных металлов в настоящее время имеет три серьезных направления:

- обеспечение стандартными образцами состава;
- необходимость снижения нижней границы определяемых содержаний ряда элементов-примесей;
- необходимость разработки методов прямого определения основного металла.

Стандартные образцы состава – традиционная проблема, которая всегда стоит остро перед аналитиками. Производство стандартных образцов – это наукоемкое производство, которое требует современного оборудования, технологий и, главное, высококвалифицированных кадров. Спрос на стандартные образцы растет, предложение недостаточно, особенно это касается стандартных образцов состава благородных аффинированных металлов и сплавов на их основе.

В целях решения проблем, обусловленных вышеизложенными обстоятельствами, в Центральной заводской лаборатории ОАО «Красцветмет» была разработана и успешно реализуется система обеспечения стандартными образцами, соответствующая современным метрологическим требованиям.

Реализация данного проекта была начата с создания Участка разработки стандартных образцов. Важно отметить, что основой для изготовления стандартных образцов является продукция ОАО «Красцветмет» - это металлы платиновой группы, золото, серебро чистотой не менее 99,99 %.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Хохлова И.В., Кузьмина Т.Г., Рощина И.А., Ромашова Т.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
roschina@geokhi.ru*

Совершенствование методов экспрессного анализа остается актуальной проблемой современной аналитической химии благородных металлов. Современный уровень развития метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа позволяет говорить о нем как об одном из немногих, который позволяет анализировать образцы с содержанием благородных металлов в широком диапазоне концентраций от единиц до $n \cdot 10^5$ ppm. Преимущества метода при определении этих элементов в геологических образцах обусловлено его высокой экспрессностью и воспроизводимостью определений, хорошей аппаратурной оснащенностью и гибким программным обеспечением.

Нами рассмотрена возможность определения содержания золота в 2-х типах геологических образцов. Использована простая подготовка проб к анализу путем прессования исходного порошкового материала в диски диаметром 4 см с добавкой в качестве связующего вещества 2-х % раствора поливинилового спирта.

Работа выполнена на спектрометре «Axios Advanced» фирмы «PANalytical B.V.» (Голландия), с рентгеновской трубкой (Rh анод, 3 кВт) и сканирующим каналом. Выбраны аналитические линии для разных вариантов состава, режим работы спектрометра, обеспечивающий наилучшую контрастность определений и наименьший предел обнаружения.

В качестве образцов сравнения использованы СОС горных пород фирмы Rocklabs Ltd (Новая Зеландия) и искусственные смеси на основе горной породы с повышенным содержанием железа. При калибровке использован способ стандарта-фона, в котором аналитическим параметром для определения концентрации служит отношение интенсивности I_d аналитической линии определяемого элемента к интенсивности (I_f) рентгеновского фона, зарегистрированного рядом с линией Au. В результате получены две калибровочные кривые для проб с различными матрицами. Наличие в современной аппаратуре программного обеспечения, позволяющего полуколичественно определить матрицу любого образца, позволяет после предварительной оценки макросостава выбрать вариант калибровочного уравнения для определения содержания золота в анализируемом образце.

Предел обнаружения золота составил 1-2 ppm, стандартное отклонение, полученное на образцах сравнения, составило 0,1 ppm.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АФФИНАЖА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Цалман Л.В., Ровинская Н.В., Васекин В.В.
ОАО НПК «Суперметалл», Москва, Россия,
info@supermetal.ru

Известные методы аффинажа металлов платиновой группы (МПП) имеют свои недостатки:

- селективное химическое осаждение металлов не позволяет получить металлы высокой чистоты вследствие растворимости их солей;

- жидкостная экстракция и реэкстракция, основанные на свойствах комплексообразования и переменчивости валентности МПП, (экстрагенты – трибутилфосфат, четвертичные аммониевые соединения, органические сульфиды и сульфоксиды, смесь первичных аминов, фенилосим, алкилированные производные гидроксихинолина) обладает низкой эффективностью и требует применения токсичных органических реагентов;

- технология «молекулярной идентификации», основанная на использовании ионообменных материалов, селективно извлекающих благородные металлы из растворов, когда сорбенты, находящиеся в колонне или на мембране, «распознают» и улавливают желательные ионы и после стадии насыщения проводится десорбция, также не высокоэффективна вследствие быстрой насыщаемости сорбента небольшим количеством благородного металла.

Наиболее привлекательным, на наш взгляд, является метод колоночной хроматографии - технологии разделения МПП с использованием гелепроникающей хроматографии, позволяющая упростить схему переработки концентратов МПП и при этом снизить затраты на экологию. (Разработка швейцарской компании «Приор Инжиниринг»). Используются гидрофильные гели «Сефадекс» и «Биогель», обеспечивающие при комнатной температуре эффективное разделение хлоридов металлов в следующем порядке: рутений, родий, палладий, платина, иридий, осмий. Элюент – водный раствор HCl или NaCl. Хорошее разделение МПП дают «Сефадексы», но они постепенно разлагаются в кислой среде. Разделение основано на различном перемещении солей металлов через колонку под воздействием элюента и различной силе взаимодействия ионов этих металлов с гелями. В производственной практике применяется два вида разделения: ионообменную и гелепроникающую хроматографию. В верхней части колонны используется катионообменная смола, отделяющая примеси (медь, никель, железо), в нижней – хроматографический гель, разделяющий МПП (внедрено в Германии).

Нами была проведена серия экспериментов лабораторного и полупромышленного масштаба и выяснено, что самым предпочтительным сорбентом является Тоуорpearl, при этом он значительно более устойчив в кислой среде по сравнению с «Сефадексом» и «Биогелем». Нами был использован отечественный аналог Тоуорpearl. В качестве основы элюента была взята 5-6 М соляная кислота, которая дает азеотроп и, следовательно, может быть легко отделена и быть использована вновь. При этом при столь высокой концентрации хлорид-ионов пики МПГ острее и не перекрываются. Самый предпочтительный размер частиц хроматографической среды – от 50 до 100 мкм.

В ходе предварительного эксперимента на колонке высотой 90 см и диаметром 20 см было проведено разделение раствора около 0,5 кг тройного сплава PtRhPd в царской водке после его обработки катионитом КУ 2*8 для удаления неблагородных металлов. В результате процесса разделения в течение примерно 10 часов получены растворы отдельных металлов: родия, полностью свободного от палладия и платины; палладия, свободного от родия, содержащего 0,1% платины; платины, свободной от родия и содержащей 0,06% палладия.

1. Grant R.A., Taylor Y. Interseparation of platinum group metals – US Patent 5879644, 1997.
2. Moine L., Sherrington D.C., Grant R.A. Separation of platinum group metals – WO/2003/093515.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Шаззо Ю.К., Сычкова В.А., Петренко Д.Б., Новикова Н.Г.
Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, Россия
shazzo@igem.ru

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) благодаря высокой инструментальной чувствительности, экспрессности и возможности проведения многоэлементного анализа является одним из наиболее перспективных методов определения следовых содержаний благородных металлов (БМ) в различных типах пород и минералов. В Лаборатории анализа минерального вещества ИГЕМ РАН предложена и внедрена методика группового определения БМ методом ИСП-МС в различных типах природных объектов. Методика включает четыре основных этапа:

1. Химическое вскрытие пробы, по схеме, сочетающей кислотное разложение и сплавление с пероксидом натрия. Перевод пробы в солянокислый раствор.

2. Сорбционное концентрирование БМ из полученного раствора при помощи комплексообразующего сорбента.

3. Озоление концентрата и получение его солянокислого раствора.

4. Определение БМ в полученном растворе концентрата методом ИСП-МС. Для градуировки спектрометра используют образцы сравнения с известным содержанием БМ и матричным составом, аналогичным анализируемым пробам. В качестве внутренних стандартов используют ^{115}In , ^{185}Re и ^{205}Tl .

Пределы обнаружения (g/m), рассчитанные по 3σ критерию ($n = 3$) составляют Pt – $8 \cdot 10^{-3}$, Pd – $5 \cdot 10^{-3}$, Rh – $0,2 \cdot 10^{-3}$, Ir – $0,2 \cdot 10^{-3}$, Au – $8 \cdot 10^{-3}$. Правильность методики подтверждена анализом стандартных образцов сульфидных медно-никелевых руд. В таблице 1 представлены результаты определения БМ в геологических объектах.

Таблица 1. Результаты определения благородных металлов в пироксенитах и габбро-норитах с вкрапленным сульфидным оруднением методом ИСП-МС, g/m ($n = 3$, $P = 0,95$)

Элемент	Проба			
	1	2	3	4
Pt	$0,671 \pm 0,020$	$0,461 \pm 0,027$	$0,420 \pm 0,023$	$0,149 \pm 0,015$
Pd	$1,423 \pm 0,068$	$1,493 \pm 0,022$	$1,245 \pm 0,075$	$0,631 \pm 0,017$
Rh	$0,023 \pm 0,005$	$0,021 \pm 0,003$	$0,040 \pm 0,006$	$0,004 \pm 0,002$
Ir	$0,006 \pm 0,001$	$0,004 \pm 0,001$	$0,009 \pm 0,002$	$0,004 \pm 0,001$
Au	$0,384 \pm 0,022$	$0,526 \pm 0,022$	$0,361 \pm 0,028$	$0,323 \pm 0,015$

Секция 2

Аналитическая химия платиновых металлов и золота

Заочные доклады

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М.
Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан
u.abilova@mail.ru

Для определения палладия предложены сорбенты на основе малеинового ангидрида и стирола, модифицированных присутствием 4-аминотиоурасила, тиосемикарбазида, дитиокарбамида, о-аминофенола и формальдегида, и получены новые полимерные сорбенты (M1, M2, M3, M4). Для данных сорбентов время установления сорбционного равновесия для палладия при рН 4-5 не превышает 24 часа. На основании анализа изотерм сорбции сделано заключение об образовании на поверхности сорбентов комплексов состава Pd:L=2:3. Содержание палладия в растворе определяли методом фотометрии. Измеряли аналитический сигнал палладия при рН-3 $\lambda=490$ нм. Количество сорбированного палладия определяли по разности содержаний металла до и после сорбции. Образование интенсивно окрашенных комплексов Pd(II) на поверхности сорбентов использовано при разработке методик их сорбционно-фотометрического определения с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Таблица. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрических определения палладия

Сор-бент	Линейность градуировочного графика, мг/л	рНопт	Ионная сила μ мол/л	Сорбционная емкость сорбента мг/г	Степень сорбции, %	Оптимальная элюент 0,5М
M1	50-600	4	1.0	268,27	92,4	HClO ₄
M2	50-500	4	1,2	127,6	83,7	HCl
M3	50-500	5	0,8	196,58	89,6	H ₂ SO ₄
M4	50-400	5	0,6	110,6	77,8	HClO ₄

Сорбционно-фотометрическому определению палладия не мешают 10^2 - 10^4 - кратные избытки Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, Fe(III), Al(III), Mn²⁺, Cu²⁺, Pt(II). Методики использованы при определении палладия в различных сплавах, образцах геологических материалов.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В МАТЕРИАЛАХ ГИСТОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТНЫХ МОНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ

Врублевская Т.Я., Ридчук М.В., Коркуна О.Я.
Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина
tvrublevska@yahoo.com

Тетраоксид осмия благодаря его уникальным физическим и химическим свойствам используется в гистохимических исследованиях при электронной микроскопии биологических тканей в роли фиксирующего и контрастирующего вещества. В таких исследованиях применяют 1-2 % водный раствор OsO_4 , то есть достаточно высокие количества тетраоксида осмия, который даже в незначительных количествах вызывает раздражение слизистых оболочек верхних дыхательных путей, глаз, кожи, а длительное вдыхание провоцирует слепоту, пневмонию, головную боль, тошноту, болезнь почек. Предельно допустимая концентрация OsO_4 в воздухе 0.002 мг м^{-3} . При попадании тетраоксида осмия в почву он быстро взаимодействует с органическими веществами почвы и вымывается в почвенные воды. Поэтому контроль содержания осмия в отходах, сточных водах является важной частью аналитической химии объектов окружающей среды.

Нами разработаны методики спектрофотометрического определения Os(IV) с кислотными моноазокрасителями оранжевым Ж, тропеолином О, тропеолином ООО-I и тропеолином ООО-II. Установлено, что окрашенные соединения Os(IV) с данными реагентами образуются в широких пределах кислотности среды после 10-30 мин нагревания на кипящей водяной бане. Эффективные молярные коэффициенты светопоглощения составляют $\sim 10^3\text{-}10^4 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Аналитический сигнал в исследуемых системах линейно зависит от содержания осмия в широких интервалах концентраций (нижняя определяемая концентрация составляет $0,002\text{-}0,3 \text{ мкг мл}^{-1}$ в зависимости от реагента).

Используя данные методики, определено содержание осмия в материалах гистохимических исследований, а именно в фиксаторном растворе, содержащем OsO_4 , и в отработанных материалах (остатках фиксатора, которым обрабатывали образцы тканей, и в вытяжках обработанных тканей). Присутствие в фиксаторе какодилата (диметил-арсената) натрия, используемого для длительного хранения фиксатора, не влияет на результаты анализа, поскольку он не мешает определению осмия даже при значительно высших избытках, чем в исследуемых образцах. Результаты анализа свидетельствуют о том, что содержание осмия остается высоким (на уровне мг) как в остатках фиксатора, так и в обработанных тканях, а поэтому необходимо проводить утилизацию таких объектов.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ(IV)
С *o,o'*-ДИГИДРОКСОЗАМЕЩЕННЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Врублевская Т.Я., Добрянская О.П., Калычак А.Я., Кропивницкая И.М.
Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина
tvrublevska@yahoo.com

Проблема разработки новых селективных, чувствительных методик определения платиноидов остается актуальной и в настоящее время. Решением этих вопросов занимаются многие химики-исследователи. Среди платиновых металлов осмий занимает несколько отдельную позицию, что связано с его большой склонностью к процессам окисления в присутствии многих восстановителей, а также наличием множества форм его существования в водных растворах. Поэтому количество спектрофотометрических реагентов для его селективного определения ограничено и мало описано в литературе.

Целью работы было исследовать взаимодействие Os(IV) с *o,o'*-дигидроксизамещенными азокрасителями: эриохром сине-черным Р, эриохром черным Т, кислотным хром темно-синим в присутствии платиноидов – Ru(III, IV), Rh(III), Ir(IV), Pt(IV), Pd(II), а также других сопутствующих элементов – Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Zn(II) и др., некоторых анионов – Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, CH₃COO⁻, B₄O₇²⁻ и маскирующих реагентов – цитрат-, тартрат-, фторид-ионов и ЭДТА для разработки новых селективных методик определения осмия в сложных геологических, биологических и промышленных объектах. Нами установлено, что ионы Os(IV) образуют окрашенные соединения с перечисленными азо-реагентами в широких пределах кислотности среды при разных соотношениях компонентов Os:R. Молярный коэффициент поглощения находится в пределах 1,4·10³-7,4·10³ л моль⁻¹ см⁻¹ в зависимости от реагента, а C_{min} составляет ~ 5·10⁻⁵-5·10⁻⁶ моль л⁻¹.

Для повышения чувствительности определения осмия с данными азореагентами было изучено влияние некоторых ПАВ катионной, анионной и нейтральной природы, так как предварительно был определен знак заряда исследуемых комплексных соединений. Исследования показали, что присутствие ПАВ в описанных системах повышает чувствительность спектрофотометрического определения Os(IV) до 5·10⁻⁶-5·10⁻⁷ моль л⁻¹. А также наблюдается значительное батохромное смещение максимума светопоглощения систем, что положительно влияет на селективность определения Os в сложных объектах. Разработанные методики апробированы на реальных объектах: интерметаллидах, вулканическом газе и биологических материалах при высоком и низком содержании осмия; S_r≈0,02-0,05.

СОВМЕСТНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ФЛАВОНОИДАМИ

Врублевская Т.Я., Мыхалына Г.М., Коркуна О.Я.
Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина
tvrublevska@yahoo.com

Разработка новых доступных спектрофотометрических методик используемых для определения платиноидов при их совместном присутствии до сих пор остается актуальной проблемой. Очень часто в реальных объектах большинство металлов платиновой группы содержатся в небольших количествах, и без их предварительного разделения очень трудно провести точный количественный анализ ввиду их близких химико-аналитических свойств. Большинство реагентов для определения платиноидов не достаточно избирательные, или же проведение исследований является трудоемким и продолжительным. Особой группой реагентов в аналитической химии являются флавоноиды, которые принадлежат к классу природных соединений фенольного типа и применяются для фотометрического определения ионов металлов. Поэтому нами впервые были применены некоторые флавоноиды для разработки новых, селективных, чувствительных, экспрессных методик определения таких платиноидов как Os(IV), Ir(IV) и Rh(III).

Исследуя взаимодействие представителя флавоноидов кверцетина (Кв) с данными металлами, нами установлено, что ионы Rh(III) не образуют соединений во всей области pH, тогда как ионы Os(IV) и Ir(IV) образуют окрашенные соединения с кверцетином соответственно при pH 10,0 и 8,0. Взаимодействие ионов Os(IV) происходит при нагревании растворов на кипящей водяной бане на протяжении 5-7 мин, в то время как ионы Ir(IV) реагируют при комнатной температуре (~20°C). Спектры поглощения соединения Os(IV)–Кв характеризуются плечом светопоглощения в пределах 400-500 нм относительно спектров реагента, соединение Ir(IV)–Кв при pH 8,0 характеризуется максимумом светопоглощения при 431 нм, тогда как сам раствор кверцетина – при 376 нм. Оптическая плотность продуктов реакции линейно зависит от концентрации в пределах 0,2-1,5 мкг/мл для Os и 0,02-0,70 мкг/мл для Ir. Соотношение компонентов, рассчитанное методом изомолярных серий, составляет Me:Кв=1:4 для обоих соединений, а необходимый избыток кверцетина, согласно кривых насыщения, составляет 6-ти и 8-кратный соответственно для системы Os(IV)–Кв и Ir(IV)–Кв.

Установлено, что регулируя кислотность среды, возможно определять Ir(IV) с кверцетином в присутствии других платиноидов (допустимое соотношение 1:10).

РАЗРАБОТКА ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ

Загородникова В.А., Загородникова С.А., Хомутова Е.Г.
*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*
khomutova@mail.ru

Изучено проведение индикаторной реакции окисления сульфарсазена периодатом калия, которую катализирует родий, в системе проточно-инжекционного анализа. Эта реакция выбрана как наиболее чувствительная и селективная. Преимуществом ПИА является возможность осуществления в режиме *on line* практически всех необходимых для проведения каталитической реакции подготовительных операций с растворами. Использовали проточно-инжекционный многофункциональный анализатор «ПИАКОН-30» с фотометрическим детектором.

Были установлены следующие оптимальные условия проведения реакции в режиме ПИА: в качестве фонового раствора был взят буферный раствор с $\text{pH}=3,6$; оптимальные времена подачи реагентов были приняты следующие: время подачи родия составило 30 с, время подачи буферного раствора - 50 с. Оптимальной концентрацией раствора сульфарсазена принята 0,03 г/л, так как дальнейшее увеличение незначительно увеличивает аналитический сигнал. Оптимальная концентрация периодата калия выбрана $1,02 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для получения каталитически активного раствора родия, предварительно выдерживали соединения родия в буферном растворе с $\text{pH}=9$.

В выбранных оптимальных условиях установлен диапазон определяемых концентраций родия $(0,5 \cdot - 2) \cdot 10^{-2}$ мкг/мл.

Было изучено мешающее влияние цветных, платиновых металлов и железа на определение родия, поскольку они сопутствуют ему в реальных пробах. Установлено, что в анализируемой пробе не мешают определению: иридий в пятикратном, рутений, медь и никель в 20-кратном, железо(II) в 15-кратном, а железо(III) в 5-кратном избытке.

Получены оценки метрологических характеристик кинетического каталитического метода определения родия в проточно-инжекционной системе.

**РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИЕЙ
КВАЗИЖИДКИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ НА ОСНОВЕ (О,О-ДИДЕЦИЛ) N,N-
ДИБУТИЛМЕТИЛАМИНОФОСФОНАТА**

Леонтьева С.В., Давлетшин Р.Р., Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р.
Химический институт им. А.М. Бутлерова, КГУ, Казань, Россия
Svetlana.Leonteva@ksu.ru

Создание высокочувствительных и селективных методов определения благородных металлов до настоящего времени остается одной из наиболее сложных задач современной аналитической химии.

Целью настоящей работы является разработка комбинированной рентгенофлуоресцентной методики определения золота, палладия и платины, включающей предварительное концентрирование экстракцией квазижидкими эмульсиями (ЭКЖЭ).

ЭКЖЭ является новым вариантом экстракционного концентрирования, основанным на использовании эмульсии типа «масло в воде», дисперсной фазой которой является раствор экстракционного реагента в парафине. Важнейшим преимуществом ЭКЖЭ является возможность достижения высоких значений коэффициентов концентрирования (отношение массы концентрата к массе исходного раствора) - до 10^4 .

В настоящей работе в качестве экстракционного реагента использован О,О-дидецил N,N-дибутилметиламинофосфонат. Эмульсия, органическая фаза которой представляет собой 30%-ный раствор аминоксффоната в парафине, селективно извлекает указанные благородные металлы из кислых хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов, содержащих высокие концентрации сопутствующих элементов – железа, кобальта, никеля и меди.

После проведения экстракции эмульсия отделялась фильтрованием через мембраны для микрофильтрации и использовались в дальнейшем в качестве образцов-излучателей.

Сигнал рентгеновской флуоресценции измеряли на спектрометре “X-ray 3070E”, (рентгеновская трубка с родиевым катодом, кристалл-анализатор – LiF 200). Градуировочная зависимость для золота и платины оказалась линейной в пределах до 200 мкг. Абсолютный предел обнаружения для Au – 5 мкг, для Pt и Pd – 10 мкг.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант 07-03-00306)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ РЕНТГЕНОФЛЮОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Полякова Н.В., Земскова Л.А., Войт А.В.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
polyakova@ich.dvo.ru*

Анализ природных объектов со сложным химическим составом (руд, минералов, технических вод и др.), в которых содержание металлов платиновой группы (МПП) ниже предела обнаружения методов анализа, осуществляют с использованием методов предварительного концентрирования. Проблема определения МПП в области низких концентраций может быть решена с использованием сорбционных методов с применением сорбентов, обеспечивающих высокую степень извлечения и избирательность. Наиболее часто применяемыми являются сорбенты с азот- и серосодержащими группами. Широкое применение находят сорбенты волокнистой структуры, обладающие высокоразвитой поверхностью, обеспечивающей им хорошие кинетические свойства в отличие от аналогичных гранулированных сорбентов.

Для концентрирования МПП в работе использованы хитозан-углеродные материалы (ХУМ), полученные путем модификации углеродных волокон в присутствии хитозана в области анодных потенциалов и без поляризации. ХУМ сочетают в себе волокнистую природу углеродной подложки и наличие протонированных азотсодержащих групп хитозана. На примере концентрирования платины из модельных растворов с содержанием 0.1...15 мкг/мл показана возможность использования сорбционного концентрирования углеродным сорбентом Pt с последующим определением рентгенофлуоресцентным (РФА) методом. Применение модифицированных углеродных сорбентов позволяет извлекать Pt, Pd и Au из растворов, полученных в результате кислотного разложения образцов руды, в частности, стандартного образца состава руды сульфидной полиметаллической РСР-1 с малым содержанием металлов. Сложный состав и низкое содержание элементов не позволяет определять МПП и золото в таких объектах при прямом РФА определении. Определение платиновых металлов после концентрирования проводили непосредственно в фазе сорбента методом РФА на приборе SHIMADZU EDX-800HS.

Таким образом, использование для сорбционного концентрирования углеродных сорбентов с последующим РФА определением непосредственно в фазе сорбента, позволяет снизить пределы обнаружения платиновых металлов и золота в анализируемых образцах.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ С ПОМОЩЬЮ АЛИЗАРИНОВОГО ЖЕЛТОГО ЖЖ

Ридчук П.В., Тимошук А.С.

*Львовский национальный университет им. И. Франко, Львов, Украина
peter_rydchuk@yahoo.com*

Бурное развитие научно-технического прогресса современности обусловлено не в последнюю очередь открытиями в химии платиновых металлов и в частности родия. Использование микроколичеств родия в электротехнике, тонком органическом синтезе, медицине и т.д. приводит во многих случаях к необходимости жесткого контроля этого элемента. Поэтому острым и актуальным является вопрос разработки новых методик определения родия в сложных объектах.

Нами разработаны методики вольтамперометрического определения родия с помощью ализаринового желтого ЖЖ. Исследования проводились в среде ацетатного и аммиачного буферных растворов при постоянной ионной силе равной 0,32 М методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. При полярографировании растворов ализаринового желтого ЖЖ наблюдается появление трех пиков: двух катодных и одного анодного. С уменьшением кислотности среды оба пика восстановления сдвигаются в область отрицательных потенциалов с угловыми коэффициентами близкими к 60 мВ/рН. Рассчитанное значение αn_{α} указывает на участие двух электронов в процессе электрохимического восстановления. В присутствии ионов родия(III) наблюдается рост токов обоих катодных пиков в среде ацетатного буферного раствора, потенциалы которых также смещаются в катодную область с увеличением рН раствора с угловыми коэффициентами около 100 мВ/рН. Разработана методика определения родия(III) по «экзальтации» тока первого катодного пика при рН 4,0 в среде ацетатного буферного раствора (границы линейности $1,5 \times 10^{-6}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ моль/л Rh(III)). Кроме того, в среде аммиачного буферного раствора в присутствии ализаринового желтого ЖЖ наблюдается увеличение каталитических токов водорода, характерных растворам родия(III). На основании данного эффекта также разработана методика вольтамперометрического определения родия(III) при рН 8,5 в среде аммиачного буферного раствора (границы линейности $1,0 \times 10^{-7}$ – $4,0 \times 10^{-6}$ моль/л). Исследование селективности разработанных методик показало возможность вольтамперометрического определения родия при 50-100-кратных избытках ионов цветных металлов, десятикратных избытках ионов Pt(II), Pd(II), Ir(IV) и пятикратных Ru(IV). Разработанные методики успешно апробированы при определении родия в резисторе СП5-35Б.

ТЕСТ-МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ, РУТЕНИЯ И ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Шапошникова Т.А.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии
Национальной Академии Наук Украины, Киев, Украина
psareva@ispe.kiev.ua*

Ранее были разработаны капельные варианты каталитических методов определения микроколичеств ионов рутения, иридия и палладия в растворах. В настоящей работе исследованы возможности разработки на этой основе визуальных экспресс-тестов на полосках носителей для обнаружения и полуколичественного определения рутения, родия и палладия в растворах во внелабораторных условиях в отсутствии необходимого аппаратного обеспечения.

Осуществлен выбор твердых носителей (различные виды хроматографических, фильтровальных и других бумаг, пенополистирола, пенополипропилена, пенополиуретана и др.) для проведения на их поверхности каталитических реакций. Показано, что целлюлоза бумажных носителей разрушается большинством окислителей индикаторных реакций и предложены методы их предварительной обработки. Отработаны методы модификации носителей компонентами индикаторных реакций. Показано, что во всех случаях гидролиз соединений изученных металлов повышает их каталитическую активность. Определены концентрационные условия проведения каталитических реакций на носителях для достижения максимального визуального эффекта. Пределы обнаружения соединений родия, рутения и палладия по их каталитическому действию в реакциях окисления меди(II) периодат-ионом, п-бензохинона марганцем(III) и хлорид-ионов марганцем(III), соответственно, не превышают 10^{-2} – 10^{-3} мкг. Предложено полуколичественное определение соединений этих металлов, как с использованием цветовой шкалы, так и по зависимости времени появления окраски на носителе от концентрации определяемого элемента в растворе. Установлено, что предлагаемые методы селективны по отношению к сопутствующим металлам.

Авторы благодарят Украинский Научно-технологический центр за поддержку работы в рамках проекта 4819.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ И РУТЕНИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Шлапак Ф.И., Дрогобужская С.В.

*Учреждение Российской Академии наук Институт химии и технологии редких элементов
и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Академгородок, Россия
Drogo_sv@chemy.kolasc.net.ru*

Наиболее подходящим методом для определения БМ в исходном сырье и технологических продуктах является метод масс-спектрометрии. В сочетании с автоклавным разложением он заметно сокращает время анализа, обеспечивая необходимые пределы обнаружения благородных металлов. Определение можно проводить сразу всех элементов из одной навески.

Однако применение для этих целей квадрупольных приборов низкого разрешения с индуктивно-связанной плазмой создает большие сложности из-за возникновения интерференций при определении родия и рутения. Образующиеся в плазме аргиды меди и никеля существенно увеличивают сигнал при определении моноизотопа родия и всех основных изотопов рутения. Однако приборы этого класса достаточно доступны и тем оправдывают свое применение.

Работы проводили на приборе ELAN 9000 DRC-e (ф. Perkin Elmer), микроволновое разложение - на MWS-3+ (ф. Berghof).

Существуют три пути решения данной проблемы - дополнительная математическая коррекция, сорбционное извлечение и применение динамических реакционных ячеек масс-спектрометра для устранения наложений.

Первый из них достаточно простой, но требует корректного проведения процедуры - масс-спектральные наложения можно описать с помощью уравнения.

Для сорбционного извлечения платиновых металлов использовали полиакрилонитрильный волокнистый сорбент.

Для приборов с динамической реакционной ячейкой возможно применение последней при наличии соответствующего газа-реактанта.

Описанные способы устранения матричных наложений были использованы для анализа штейна, медно-никелевого концентрата, флотоконцентрата, отвального кека, пыли медно-никелевого производства и отходов.

Правильность методик определения родия и рутения оценивали по ГСО 2532-83, штейна рудно-термической плавки ШТ-1, ГСО 8770-2006 руды сульфидной медно-никелевой медистой, ГСО 8774-2006 смеси пирротиновых руд, ГСО 8096-2002.

О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА(III) ТРИЙОДИДОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ(IV)

Ярошенко М.В., Супрунович В.И.

ГВУЗ “Украинский государственный химико-технологический университет”,
Днепропетровск, Украина
jaroshenko_m@yahoo.com

Расширение областей применения платиновых металлов и золота и необходимость учета содержания этих металлов в сырье вызывают возрастающий интерес к аналитической химии благородных металлов. Это приводит к разработке новых методик определения этих металлов, а также к модифицированию и совершенствованию уже имеющихся. Особое место занимают методики экспрессного определения содержания благородных металлов для получения предварительных результатов наличия благородных металлов в сырье.

Установлено, что реакция Pt^{4+} с KI_3 на фоне $1M H_2SO_4$ проходит медленно, а на кривых амперометрического титрования фиксируется скачок, соответствующий замещению одного хлорид-иона в $PtCl_6^{2-}$, при этом образуется черный мелкодисперсный осадок. Выявлена возможность определения Au^{3+} KI_3 в слабокислых и умеренно-кислых средах, причем равновесие в растворе устанавливается быстро. Различная скорость реакции Pt^{4+} и Au^{3+} с KI_3 позволила разработать экспрессную методику определения Au^{3+} в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией точки эквивалентности [1]. Первым с KI_3 реагирует Au^{3+} , образуя хлопьевидный осадок лимонно-желтого цвета. В течение 30-40 с после добавления избыточной капли титранта происходит образование темного осадка. Это и есть точка эквивалентности для Au^{3+} . На кривых амперометрического титрования в этот период наблюдается рост тока. Относительная ошибка определения Au^{3+} KI_3 в присутствии Pt^{4+} не превышает 5% в интервалах концентраций $2 \cdot 10^{-4}$ – $10^{-3}M$. Четкий визуальный эффект наблюдается в диапазоне соотношений $[Au^{3+}]:[PtCl_6^{2-}] = 2:1-1:10$. Время проведения анализа не превышает 10-15 минут. Используя титр $T_{KI_3/Au}$, установленный по стандартному раствору Au^{3+} в присутствии Pt^{4+} , можно рассчитать содержание золота в анализируемой пробе. Разработанная методика проверена на модельных растворах золотоплатиновых сплавов.

[1] Супрунович В.И., Ярошенко М.В. Экспрессное определение золота(III) в платиносодержащих растворах с визуальной фиксацией конечной точки титрования//Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №1. – С. 24-26

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ. ЧАСТЬ 1

Balova I.A.	138	Белоусов О.В.	37, 38, 215
Boyarskiy V.P.	138	Белоусова Н.В.	37
Howard J.A.K.	57	Беляев А.В.	13, 43, 125
Kukushkin V.Yu.	138	Бенедюк А.В.	180
Luzyanin K.V.	138	Бердников Н.В.	145, 177, 181
Sorokoumov V.N.	138	Битюцкая Л.А.	16
А		Блохина М.Л.	205
Абилова У.М.	231	Богатиков Е.В.	16
Абрамов П.А.	35	Богданов В.И.	21
Авдеев Д.В.	145	Богомяков А.С.	39
Агафонцев А.М.	107	Боднарь Н.М.	82
Адонин С.А.	69	Бокач Н.А.	137
Азарова Ю.А.	182	Болдырева Н.Н.	147
Акимов С.С.	85	Бондаренко А.В.	83
Акинфиев Н.Н.	133	Борисов А.В.	150
Александрова Е.А.	46	Борисов Р.В.	38
Александрова Т.Н.	177, 181	Бородин А.О.	39
Алексеева Т.Ю.	18	Братская С.Ю.	182
Алемасов Ю.А.	116	Бузин В.И.	188
Алешин С.Н.	119	Бузин М.И.	111
Алиева Р.А.	231	Буйко Е.В.	159
Алимназаров Б.Х.	171, 219, 220	Буйновский А.С.	218
Алфёрова Н.И.	89	Бурмакина Г.В.	84, 113
Аношин Г.Н.	153, 163	Бурмистрова Н.М.	139
Антина Е.В.	119	Буслаева Т.М.	9, 14, 57, 58, 82, 90, 108, 111
Антонов Г.Д.	134, 135, 136	Бусько А.Е.	150
Антонова А.Б.	88	Бухбиндер Г.Л.	148
Анюшин А.В.	79	Бухтияров В.И.	15
Афанасьева В.А.	62	Быков А.Ю.	85
Афонин М.В.	139	В	
Афонин М.Ю.	36, 59	Васекин В.В.	40, 86, 225
Б		Васильев А.Д.	88
Бабкина Т.А.	179	Васильева И.Е.	149, 150
Байдина И.А.	41, 52, 55, 68, 80, 89, 103, 112, 114	Васильченко Д.Б.	41, 68, 87, 98
Баранова Н.Н.	133	Ведерников А.И.	57
Барановская В.Б.	18	Венедиктов А.Б.	41, 44, 87, 98
Барсукова М.С.	54, 81	Верпекин В.В.	88
Бауск Н.В.	125	Викулова Е.С.	52
Бацанов С.А.	102	Вировец А.В.	59, 79
Бейзель Н.Ф.	164	Власова В.Н.	183
Белеванцев В.И.	62	Вовкотруб Э.Г.	184

Войт А.В.	237	Демидов В.Н.	46
Волкова Е.А.	18, 205	Детушева Л.Г.	48
Волчкова Е.В.	82, 90	Дистлер В.В.	16
Воробьев В.А.	89	Дмитриева С.Н.	57
Воробьева С.Н.	43	Доброхотова Е.В.	97
Воронин М.В.	133	Добрынина Н.А.	50
Воронова И.Ю.	185, 186	Добрянская О.П.	233
Востриков В.А.	101	Довлитова Л.С.	152
Вострикова К.Э.	42	Догадкин Н.Н.	199
Врублевская Т.Я.	232, 233, 234	Домбровская М.А.	200, 203
Г		Дребушак В.А.	98
Габдурахманова Э.М.	189, 190	Дробот Д.В.	58, 111
Галанцева М.В.	90	Дрогобужская С.В.	240
Галицкий А.А.	187, 211	Дружинина И.А.	70, 123
Ганиев А.Г.	151	Дьячкова А.В.	193
Гаранин В.Г.	150	Е	
Гарбузова И.А.	67	Елсуфьев Е.В.	159
Гарифзянов А.Р.	236	Емельянов В.А.	49, 55, 89, 103
Гаязова Р.Р.	110	Ермаков А.В.	25, 154
Гевко П.Н.	123	Ермакова Т.Г.	127
Герасименко А.Г.	104	Есина Н.Я.	60
Герасько О.А.	105	Ефименко И.А.	50, 67, 128
Глебов Е.М.	44, 56	Ж	
Глинская Л.А.	107	Жаркова Г.И.	63, 80, 99, 100
Гловатская Е.В.	83	Железнов В.В.	194
Глухов В.Н.	102	Жерикова К.В.	51
Глызина Т.С.	189, 190	Жерин И.И.	75
Головин А.В.	59	Жижаев А.М.	215
Головнёв Н.Н.	91, 92	Жижин К.Ю.	85
Гольдштрах М.А.	188	Жижина Е.Г.	117
Горчаков Э.В.	189, 190	Житенко Л.П.	18, 188, 195
Горшков Н.Б.	107	Жмодик С.М.	187, 211
Гребенюк Е.В.	75	З	
Гребнев В.В.	45	Загородникова В.А.	235
Гречкина М.В.	16	Загородникова С.А.	235
Гривин В.П.	44	Задесенец А.В.	52, 98
Гроздов Д.С.	199	Зайковский В.И.	123
Громов С.П.	57	Заражевский В.И.	45, 53
Губанов А.И.	191	Захарчук Н.Ф.	69
Гуськова Е.А.	155	Заякина С.Б.	153, 187, 211
Д		Земскова Л.А.	237
Давлетшин Р.Р.	236	Знаковская И.В.	56
Дальнова О.А.	18, 192, 193	Золотухина Г.Ф.	145
Даминова Ш.Ш.	93, 95		

Зотов А.В.	133	Колосов Н.В.	201
Зюбанова В.И.	75	Колотов В.П.	199
И		Колпакова Н.А.	19,189, 218
Иванников С.И.	194	Коновалова Н.С.	181
Иванникова Н.В.	192	Кононов Ю.С.	64
Иванова Л.В.	101	Кононова О.Н.	115
Игуменов И.К.	17, 51, 63, 99, 100, 111, 124	Копылова Е.В.	108
Изарова Н.В.	54, 81	Корда Т.М.	22, 70, 71, 123, 155, 164, 196
Ильин М.А.	49, 55, 114	Коренев С.В.	20, 41, 44, 66, 68, 87, 120
Ильяшевич В.Д.	49, 101, 102, 191	Корецкая Т.П.	111
Исакова Т.В.	179	Коркуна О.Я.	232, 234
Исхакова Г.Р.	154	Королев В.В.	56
К		Королева Л.А.	133
Кабанов Д.В.	210	Коротков В.А.	156, 158
Кабанова Е.Г.	40, 86	Кортц У.	54, 81
Кабин Е.В.	103	Костенко С.О.	58, 111
Каграманов Н.Д.	58	Костин Г.А.	39, 71
Кажарская М.Г.	185	Кравченко В.В.	82
Казанцева Э.С.	56	Криставчук А.В.	133
Калиева А.Б.	208	Крисюк В.В.	99
Калычак А.Я.	233	Критченков А.С.	137
Кальный Д.Б.	196	Кропивницкая И.М.	233
Кальченко В.И.	71, 155	Крутикова А.С.	154
Калякин С.Н.	215	Крылова Е.А.	57, 90
Карасев В.Е.	104	Крылова Л.Ф.	106
Карасева Э.Т.	104	Крячко В.В.	16
Карпов Ю.А.	18, 192, 195	Кубракова И.В.	157
Касимов Ш.А.	151, 171, 219, 220	Кузнецов А.П.	156, 158
Каширин Д.М.	115	Кузнецов В.Н.	40, 86
Керженцева В.Е.	211	Кузнецов Н.Т.	85
Кирик С.Д.	116, 141	Кузнецова Л.И.	48
Кириллов А.Д.	193	Кузнецова Н.П.	127
Кирин В.П.	59	Кузьмина Л.Г.	57
Клевцова Р.Ф.	107	Кузьмина Т.Г.	224
Ковалева О.В.	197	Кузьмичева Г.М.	108
Коваленко Е.А.	105	Куимов В.А.	186
Ковтунова Л.М.	106	Култышкина Е.К.	97, 109, 110
Козьменко О.А.	163	Кунаев А.Б.	150
Кокина Т.Е.	107	Курасова М.Н.	60
Коковкин В.В.	196	Куратьева Н.В.	39, 51, 122
Колесов Г.М.	160, 170, 198, 221	Курбатова И.Б.	154, 200
Колодина П.Г.	133	Курбижекова Н.В.	197
Коломеец А.В.	44	Курчавов Н.А.	57

Курькин М.А.	58, 111	Механошин А.С.	183
Кучумов Б.М.	111	Минаева Н.А.	128
Л		Минилбаева А.В.	126
Лабусов В.А.	150	Миронов И.В.	62, 196
Ларионов С.В.	107	Митькин В.Н.	161, 187, 211
Левченко Л.М.	129	Михайлова З.С.	189
Лемметяйнен Х.	44	Морозов А.Б.	45
Леонтьева С.В.	236	Морозова А.П.	212
Лешок А.А.	91, 92	Морозова Н.Б.	51, 63
Лисиенко Д.Г.	200, 203	Мулагалеев Р.Ф.	91, 116
Литке А.В.	44	Муринов Ю.И.	126
Логвиненко И.А.	168	Муродов Б.А.	171, 219
Ложкин В.И.	183	Мыхалына Г.М.	234
Локшин Б.В.	67	Мячина Г.Ф.	127
Лоренц А.Л.	198	Н	
Лосев В.Н.	159, 204, 212	Нестерова Ю.В.	210
Лосева М.П.	205	Нехин М.Ю.	162
Люль А.Ю.	160	Никифоров С.В.	25
М		Николаева И.В.	163
Мадин М.И.	207, 208	Новиков П.Ю.	168
Мазняк Н.В.	159, 212	Новикова В.С.	109
Макаренко Ю.Д.	204	Новикова Н.Г.	227
Маковская О.Ю.	140	О	
Макотченко Е.В.	62, 112	Обрезумов В.П.	188
Максаков В.А.	36, 59, 84	Овчинников Д.А.	118
Максимов Н.Г.	113	Оганесян Т.А.	110
Малага У.М.	60	Одяков В.Ф.	117
Малахов В.В.	147, 152	Озерова Т.А.	207, 208
Малкова В.И.	62	Осадчий Е.Г.	133
Мальшева С.Ф.	186	Оствальд Р.В.	75
Мальчиков Г.Д.	45, 53	П	
Малюгин В.М.	149	Павленко Н.И.	88
Малютина Т.М.	193	Павликова И.В.	200
Мамонов С.Н.	102	Павлова Е.И.	49, 102, 191
Мандругин А.В.	158, 217	Палесский С.В.	163
Мардонов О.	171, 220	Панина Н.С.	139
Маркова И.В.	209	Пардаев О.Т.	220
Масленников Ю.С.	210	Пардаева Н.	95
Махиня А.Н.	55, 114	Патрушев В.В.	64
Махмутов Ф.Г.	21	Пахомова Т.Б.	46
Медков М.А.	23, 194	Перевозчиков Л.Ф.	211
Мельников А.М.	115	Перегудов А.С.	58
Меньшиков В.И.	183, 185, 186	Пересыпкина Е.В.	36
Меркулов В.Г.	210, 211		

Пестов А.В.	182	Селина Е.А.	215
Петренко Д.Б.	227	Семенова З.И.	121
Петров А.И.	91, 92	Семитут Е.Ю.	66, 68, 98, 118
Петрова Н.И.	164	Семянников П.П.	51, 111, 124
Плескач Л.И.	165, 213	Сергиевская А.П.	122, 123
Плюснин В.Ф.	44	Сергиенко В.И.	23
Плюснин П.Е.	39, 41, 52, 55, 66, 68, 70, 87, 98, 114, 118, 120	Сергиенко Е.А.	216
Подобедов Р.Е.	67	Серебряный Б.Л.	217
Поздняков И.П.	44	Сидоренко Н.И.	57
Полищук А.В.	104	Сидорова И.А.	218
Полотнянко Н.А.	133	Силкис Э.Г.	170
Полякова Н.В.	237	Симакова Л.Г.	217
Полянская Е.В.	107	Симанова С.А.	46, 134, 135, 136, 139
Почтарь А.А.	152	Синегрибов В.А.	168
Прокопчук С.И.	183	Сиротина А.В.	37
Псарева Т.С.	142, 239	Скороходов В.И.	140
Пташкина Е.А.	40	Сметанников А.Ф.	168
Р		Смирнов И.В.	71
Радионон Б.К.	140	Соболева И.Н.	127
Развозжаева Э.А.	149	Соколенко В.А.	88
Разгоняева Г.А.	85	Соколов М.Н.	35, 69, 79
Ридчук М.В.	232	Сокольников Ю.В.	183
Ридчук П.В.	238	Сорочинская А.В.	177
Ровинская Н.В.	225	Стабников П.А.	100
Романенко Г.В.	106	Старков А.К.	141
Ромашова Т.В.	224	Степанова М.А.	40, 86
Рощина И.А.	224	Столярова Т.А.	133
Рубайло А.И.	84, 88, 113	Стороженко М.С.	110
Рудницкая О.В.	97, 109, 110	Стрекаловский В.Н.	184
Румянцев Е.В.	119	Студенок Е.С.	154
Рыбинская А.А.	120	Сукач Ю.С.	170
Рыжих А.П.	62	Супрунович В.И.	241
С		Сысоев С.В.	100
Савинов А.М.	179	Сычкова В.А.	227
Савинова А.И.	46	Т	
Савинова Е.Н.	170	Тагиров Б.Р.	133
Савков Б.Ю.	59	Татаркина А.Л.	86
Саланов А.Н.	167	Татарчук В.В.	70, 122, 123
Салюлев А.Б.	184	Терентьев Е. В.	25
Сапожников Д.Ю.	198	Тиллаев Х.Р.	151
Сапрыкин А.И.	22, 164	Тимошук А.С.	238
Сварковская И.П.	142, 239	Тихонова Л.П.	142, 239
Седых Э.М.	168	Ткачев А.В.	107
		Ткачев С.В.	39, 70

Ткаченко Н.В.	44	Чиркова Г.Д.	165, 213
Торгов В.Г.	22, 71, 155	Чудин О.С.	88
Троицкий С.Ю.	72	Чураков А.В.	128
Трофимчук А.К.	159	Чусова Т.П.	121
Трубин С.В.	51, 124	Чырагов Ф.М.	231
Трубина С.В.	125		
Тураев Х.Х.	151, 171, 219, 220	Ш	
Тургамбаева А.Е.	99	Шабанова Е.В.	149, 150
Тюрин Д.А.	221	Шавинский Б.М.	187, 211
		Шагалов В.В.	75
У		Шаззо Ю.К.	227
Ус Т.В.	71	Шанина С.Н.	168
		Шапошникова Т.А.	239
Ф		Шарипов Х.Т.	95
Фадеева И.К.	18	Шаулина Л.П.	127
Фатеев В.Н.	24	Шелудякова Л.А.	70, 106, 107, 122
Федин В.П.	69, 79	Шикина Н.Д.	133
Федотов М.А.	43, 48, 73	Шипачев В.А.	129
Федотова Т.Н.	74	Широкова В.И.	209
Фесик Е.В.	45, 53	Ширяев А.А.	192
Филатов А.И.	172	Ширяева О.А.	18
Филатов Е.Ю.	39, 41, 52, 87	Шихарева Н.П.	156
		Шишилов О.Н.	128
Х		Шлапак Ф.И.	240
Хабеев И.А.	222	Шубин Ю.В.	66, 68, 118, 120, 187
Хаврюченко В.Д.	142	Шушарина Е.А.	70
Халиппа М.В.	45		
Хисамутдинов Р.А.	126	Щ	
Хобякова И.Б.	223	Щеглова Н.В.	216
Ходаковский И.Л.	133		
Хомутова Е.Г.	174, 195, 235	Э	
Хохлова И.В.	224	Эренбург С.Б.	125
Хрусталёв В.Н.	58	Эшкурбонов Ф.Б.	219
Ц		Ю	
Цалман Л.В.	225	Юдаков А.А.	23, 194
Цимбалист В.Г.	187, 211	Юдовская М.А.	16
Цыпышева И.П.	126	Юнусов М.С.	126
		Юрьев Г.С.	129
Ч			
Чареев Д.А.	133	Я	
Черепанов А.А.	145, 181	Ярошенко М.В.	241
Черкасов Р.А.	236	Ятлук Ю.Г.	182

СОДЕРЖАНИЕ. ЧАСТЬ 1

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ	3
ОРГКОМИТЕТ	4
ПРИВЕТСТВИЯ ОТ ОРГКОМИТЕТА КОНФЕРЕНЦИИ	7
Буслаева Т.М.	9
ОБ ИСТОРИИ ЧЕРНЯЕВСКИХ СОВЕЩАНИЙ	
ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	11
Беляев А.В.	13
ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	
Буслаева Т.М.	14
ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	
Бухтияров В.И.	15
КАТАЛИЗАТОРЫ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА	
Дистлер В.В., Юдовская М.А., Битюцкая Л.А., Крячко В.В., Гречкина М.В., Богатиков Е.В.	16
НАНОБЛОКОВАЯ СТРУКТУРА ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ: ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ	
Игуменов И.К.	17
ХИМИЯ ЛЕГУЧИХ ОРГАНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ	
Карпов Ю.А., Барановская В.Б., Ширяева О.А., Дальнова О.А., Житенко Л.П., Алексеева Т.Ю., Фадеева И.К., Волкова Е.А.	18
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	
Колпакова Н.А.	19
АНАЛИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА МЕТАЛЛЫ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	
Корнев С.В.	20
ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ	
Махмутов Ф.Г., Богданов В.И.	21
ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД ОЦМ – НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ	
Сапрыкин А.И., Корда Т.М., Торгов В.Г.	22
РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ИНХ СО РАН (ОБЗОР)	
Сергиенко В.И., Юдаков А.А., Медков М.А.	23
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ РЕАЛИЗАЦИИ В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ РЕГИОНЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ	

Фатеев В.Н. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ		24
Никифоров С.В., Терентьев Е. В., Ермаков А.В. ГК «ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ УРАЛА» И ЗАО «УРАЛЬСКИЕ ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»		26
Абрамов П.А., Соколов М.Н. СЕЛЕНИДНЫЕ ТРЁХЪЯДЕРНЫЕ КЛАСТЕРЫ РОДИЯ И ИРИДИЯ	У 1 01	35
Афонин М.Ю., Максаков В.А., Пересыпкина Е.В. АКТИВАЦИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ ГИДРИДОКАРБОНИЛЬНЫМ КЛАСТЕРОМ ОСМИЯ $H_2Os_3(CO)_{10}$	У 1 02	36
Белоусова Н.В., Сиротина А.В., Белоусов О.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПЛАТИНЫ С ХЛОРОКОМПЛЕКСАМИ ЗОЛОТА (III) В СВЧ-ПОЛЕ	У 1 03	37
Белоусов О.В., Борисов Р.В. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Au-Pd	У 1 04	38
Бородин А.О., Костин Г.А., Куратьева Н.В., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Ткачев С.В., Богомяков А.С. ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С ЦВЕТНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СТРУК- ТУРА, СВОЙСТВА, ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	У 1 05	39
Васекин В.В., Кузнецов В.Н., Кабанова Е.Г., Степанова М.А., Пташкина Е.А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ Cu-Pd-Sn	У 1 06	40
Васильченко Д.Б., Венедиктов А.Б., Коренев С.В., Байдина И.А., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА	У 1 07	41
Вострикова К.Э. ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ ЦИАНОМЕТАЛЛАТОВ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ	У 1 08	42
Воробьева С.Н., Беляев А.В., Федотов М.А. ФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ(III)	У 1 09	43
Глебов Е.М., Коломеец А.В., Литке А.В., Поздняков И.П., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Коренев С.В., Венедиктов А.Б., Ткаченко Н.В., Лемметяйнен Х. ПЕРВИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Pt (IV) И Ir (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	У 1 10	44
Гребнев В.В., Заражевский В.И., Морозов А.Б., Фесик Е.В., Халиппа М.В., Мальчиков Г.Д. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКАТА ПЛАТИНЫ(II) С МОЛИБДАТОМ И ХРОМАТОМ АММОНИЯ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	У 1 11	45

Демидов В.Н., Симанова С.А., Савинова А.И., Пахомова Т.Б., Александрова Е.А. МЕТОДОЛОГИЯ СИНТЕЗА АЗАХРОМОФОРОВ НОВОГО КЛАССА: ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ d-ЭЛЕМЕНТОВ	У 1 12	46
Детушева Л.Г., Федотов М.А., Кузнецова Л.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	У 1 13	48
Емельянов В.А., Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Ильин М.А. СОСТОЯНИЕ РУТЕНИЯ В ВОДОРАСТВОРИМЫХ «ТРИХЛОРИДАХ» И РАСТВОРАХ-ПРЕДШЕСТВЕННИКАХ	У 1 14	49
Ефименко И.А., Добрынина Н.А. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ (H ₂ A) ₂ [PdCl ₄] С ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТОЙ КАК МОДЕЛИ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПЛАЗМЕ КРОВИ	У 1 15	50
Жерикова К.В., Морозова Н.Б., Семянников П.П., Трубин С.В., Куратьева Н.В., Игуменов И.К. ЛЕТУЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ(II, III) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	У 1 16	51
Задесенец А.В., Викулова Е.С., Филатов Е.Ю., Плюснин П.Е., Байдина И.А. ПОЛУЧЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)	У 1 17	52
Заражевский В.И., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕСЕЙ ТЕТРААММИНОВ ПЛАТИНЫ ИЛИ ПАЛЛАДИЯ С ПЕРРЕНАТОМ АММОНИЯ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	У 1 18	53
Изарова Н.В., Барсукова М.С., Кортц У. ПОЛИЯДЕРНЫЕ ОКСОКОМПЛЕКСЫ Pd(II) И Au(III)	У 1 19	54
Ильин М.А., Емельянов В.А., Махиня А.Н., Плюснин П.Е., Байдина И.А. ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ	У 1 20	55
Казанцева Э.С., Глебов Е.М., Королев В.В., Знаковская И.В. МЕХАНИЗМ ФОТОАКВАТАЦИИ КОМПЛЕКСА [PtCl ₆] ²⁻	У 1 21	56
Крылова Е.А., Буслаева Т.М., Дмитриева С.Н., Громов С.П., Ведерников А.И., Курчавов Н.А., Кузьмина Л.Г., Howard J.A.K., Сидоренко Н.И. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Pd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ БЕНЗОДИТИАКРАУН-ЭФИРОВ	У 1 22	57
Курыкин М.А., Костенко С.О., Хрусталёв В.Н., Каграманов Н.Д., Перегудов А.С., Буслаева Т.М., Дробот Д.В. НОВЫЕ ПОЛИФТОРИРОВАННЫЕ β-ДИИМИНАТЫ ПАЛЛАДИЯ, СИНТЕЗ И ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ	У 1 23	58
Максаков В.А., Афонин М.Ю., Савков Б.Ю., Кирич В.П., Вировец А.В., Головин А.В. КЛАСТЕРНЫЕ КАРБОНИЛАТАНИОНЫ В РЕАКЦИЯХ АКТИВАЦИИ ГАЛОИДУГЛЕВОДОРОДОВ И СИНТЕЗА НОВЫХ ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ	У 1 24	59

Малага У.М., Курасова М.Н., Есина Н.Я. ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Rh(III) С ЦИТОЗИНОМ И ГИПОКСАНТИНОМ	У 1 25	60
Мионов И.В., Макотченко Е.В., Афанасьева В.А., Белеванцев В.И., Малкова В.И., Рыжих А.П. НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III) И ЗОЛОТА(I) В РАСТВОРАХ	У 1 26	62
Морозова Н.Б., Жаркова Г.И., Игуменов И.К. ХИМИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ ДИМЕТИЛЗОЛОТА(III) С (O,N,S)-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ	У 1 27	63
Патрушев В.В., Кононов Ю.С. ХЛОРИДНЫЕ СРЕДЫ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ИЗ КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ “СУХОЙ ЛОГ”	У 1 28	64
Плюснин П.Е., Семитут Е.Ю., Шубин Ю.В., Корнев С.В. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА	У 1 29	66
Подобедов Р.Е., Ефименко И.А., Локшин Б.В., Гарбузова И.А. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ КАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ [Pd(RCO ₂) ₂] _n (R = CF ₃ , CCl ₃ , CH ₂ Cl, Ph, Me, C ₆ H ₁₁ , Me ₃ C) МЕТОДАМИ ИК-, МАСС- и ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ	У 1 30	67
Семитут Е.Ю., Васильченко Д.Б., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Байдина И.А., Корнев С.В. ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ТЕТРАГАЛОГЕНОАУРАТОВ АМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ	У 1 31	68
Соколов М.Н., Адонин С.А., Захарчук Н.Ф., Федин В.П. КОМПЛЕКСЫ Ir С ЛАКУНАРНЫМИ ПОЛИОКСОАНИОНАМИ ТИПА КЕГГИНА	У 1 32	69
Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Шушарина Е.А., Шелудякова Л.А., Плюснин П.Е., Ткачев С.В. ЭКСТРАКЦИЯ И РЕЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) ПРИ ЕГО ИЗВЛЕ- ЧЕНИИ ИЗ НИТРАТНО-НИТРИТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ	У 1 33	70
Торгов В.Г., Костин Г.А., Ус Т.В., Корда Т.М., Кальченко В.И., Смирнов И.В. БИФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ЭКСТРАГЕНТЫ НА ОСНОВЕ КАЛИКС[n]АРЕНОВОЙ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	У 1 34	71
Троицкий С.Ю. МЕХАНИЗМ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА Pd(II), Ru(III) и Pt(II)	У 1 35	72
Федотов М.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ЯМР ЯДЕР МЕТАЛЛА И ЛИГАНДОВ	У 1 36	73
Федотова Т.Н. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЦЕТАМИДАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II)	У 1 37	74

Шагалов В.В., Гребенюк Е.В., Оствальд Р.В., Зюбанова В.И., Жерин И.И. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ С ФТОРОКИСЛИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТРИФТОРИДА БРОМА	У 1 38	75
Анюшин А.В., Соколов М.Н., Вировец А.В., Федин В.П. СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО ТРЕХЪЯДЕРНОГО ФОСФИНОВОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ [Pt ₃ S ₂ (P(CH ₂ OH) ₃) ₆](PF ₆) ₂	С 1 01	79
Байдина И.А., Жаркова Г.И. СТРОЕНИЕ ЛЕТУЧИХ β-КЕТОИМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ(II)	С 1 02	80
Барсукова М.С., Изарова Н.В., Кортц У. ОКСОКОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ(II), СОДЕРЖАЩИЕ ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	С 1 03	81
Боднарь Н.М., Волчкова Е.В., Кравченко В.В., Буслаева Т.М. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ [Ir(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ И [(CH ₃) ₄ N] ₃ [Ru(CO)(SnCl ₃) ₅] В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ	С 1 04	82
Бондаренко А.В., Гловатская Е.В. О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ Pd(II) С ЦИСТИНОМ	С 1 05	83
Бурмакина Г.В., Максаков В.А., Рубайло А.И. ВЗАИМОСВЯЗЬ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХЪЯДЕРНЫХ КАРБОНИЛГИДРИДНЫХ КЛАСТЕРОВ ОСМИЯ	С 1 06	84
Быков А.Ю., Акимов С.С., Разгоняева Г.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. РЕАКЦИИ ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В КЛОЗО-НОНАБОРАТНОМ АНИОНЕ [B ₉ H ₉] ²⁻ ПРИ ВЗАИМОДЕЙ- СТВИИ С КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II)	С 1 07	85
Васекин В.В., Кузнецов В.Н., Кабанова Е.Г., Степанова М.А., Татаркина А.Л. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Au–Pd–Sn ПРИ 800 И 500 °С	С 1 08	86
Васильченко Д.Б., Венедиктов А.Б., Корнев С.В., Плюснин П.Е., Филатов Е.Ю. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ РОДИЯ(III) С ГЕТРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ	С 1 09	87
Верпекин В.В., Чудин О.С., Васильев А.Д., Соколенко В.А., Павленко Н.И., Рубайло А.И., Антонова А.Б. СТРОЕНИЕ, ИК И ЯМР СПЕКТРЫ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ, ПАЛЛАДИЙ, РЕНИЙ И ЖЕЛЕЗО	С 1 10	88
Воробьев В.А., Емельянов В.А., Алфёрова Н.И., Байдина И.А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИХЛОРОДИАМИНОКОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ	С 1 11	89
Галанцева М.В., Крылова Е.А., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАТИНОВЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С КАЛИКС[4]ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНОМ	С 1 12	90

Головнёв Н.Н., Петров А.И., Лешок А.А., Мулагалеев Р.Ф. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Pt(II) С L-ЦИСТИНОМ	C 1 13	91
Головнёв Н.Н., Лешок А.А., Петров А.И. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[PdCl_4]^{2-}$ С ФОРМАМИДИНДИСУЛЬФИДОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	C 1 14	92
Даминава Ш.Ш. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЗОЛОТА(III) С ДИАЛКИЛТИОФОСФОРНЫМИ КИСЛОТАМИ	C 1 15	93
Даминава Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Пардаева Н. ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ Pd(II), Pt(II,IV) И Rh(III) С ТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА	C 1 16	95
Доброхотова Е.В., Рудницкая О.В., Култышкина Е.К. ПОВЕДЕНИЕ ГЕКСАГАЛОГЕНООСМАТОВ(IV) КАЛИЯ В РАСТВОРАХ ДМСО	C 1 17	97
Дребущак В.А., Венедиктов А.Б., Плюснин П.Е., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В., Семитут Е.Ю. ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $Na_2Pt(OH)_6$	C 1 18	98
Жаркова Г.И., Игуменов И.К., Крисюк В.В., Тургамбаева А.Е. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПАРОВ КОМПЛЕКСА ДИМЕТИЛ- ЗОЛОТА С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ $((CH_3)_2AuS_2CN(C_2H_5)_2)$ НА НАГРЕТОЙ ПОВЕРХНОСТИ	C 1 19	99
Жаркова Г.И., Сысоев С.В., Стабников П.А., Игуменов И.К. ЛЕТУЧИЕ β -КЕТОИМИНАТЫ Pd(II): ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ЭНЕРГИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	C 1 20	100
Ильяшевич В.Д., Иванова Л.В., Востриков В.А. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА ПАЛЛАДИЯ	C 1 21	101
Ильяшевич В.Д., Павлова Е.И., Мамонов С.Н., Глухов В.Н., Бацанов С.А. О ПОЛУЧЕНИИ КРИСТАЛЛОГИДРАТА ГЕКСАХЛОРОИРИДИЕВОЙ КИСЛОТЫ	C 1 22	102
Кабин Е.В., Емельянов В.А., Байдина И.А. НОВЫЕ ЦИС-ДИАМИНОКОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ: $[RuNO(NH_3)_2(H_2O)_3](ClO_4)_3$ И $[\{RuNO(NH_3)_2(\mu-NO_2)\}_2(\mu-OH)](NO_3)_3 \cdot H_2O$	C 1 23	103
Карасев В.Е., Герасименко А.Г., Полищук А.В., Карасева Э.Т. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МОНОГИДРАТА ТЕТРАХЛОРОАУРАТА ЦИПРОФЛОКСАЦИНИЯ	C 1 24	104
Коваленко Е.А., Герасько О.А. СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА С ПОЛИАМИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ	C 1 25	105
Ковтунова Л.М., Крылова Л.Ф., Романенко Г.В., Шелудякова Л.А. СТЕРЕОИЗОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Pt(IV) С ТРЕОНИНОМ	C 1 26	106
Кокина Т.Е., Агафонцев А.М., Горшков Н.Б., Полянская Е.В., Клевцова Р.Ф., Глинская Л.А., Шелудякова Л.А., Ткачев А.В., Ларионов С.В. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ Pd(II) С ХИРАЛЬНЫМИ ТИООКСИМАМИ – ПРОИЗВОДНЫМИ ПРИРОДНЫХ МОНОТЕРПЕНОИДОВ α -ПИНЕНА И (+)-3-КАРЕНА	C 1 27	107

Копылова Е.В., Буслаева Т.М., Кузьмичева Г.М. ВЛИЯНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ТИОКАРБАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ(III)	С 1 28	108
Култышкина Е.К., Рудницкая О.В., Новикова В.С. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА (ThioH) ₂ [OsX ₆]	С 1 29	109
Култышкина Е.К., Стороженко М.С., Рудницкая О.В., Гаязова Р.Р., Оганесян Т.А. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОСМИЯ(VI) В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНОВОДОРОДНЫХ КИСЛОТ	С 1 30	110
Курыкин М.А., Костенко С.О., Бузин М.И., Буслаева Т.М., Дробот Д.В., Семянников П.П., Корецкая Т.П., Кучумов Б.М., Игуменов И.К. ЛЕТУЧЕСТЬ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ β-ДИИМИНАТОВ ПАЛЛАДИЯ	С 1 31	111
Макотченко Е.В., Байдина И.А. КОМПЛЕКСЫ ТЕТРАХЛОРОАУРАТ(III) ИОНА С ЭТИЛЕНДИА- МИНОМ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ В КАЧЕСТВЕ КАТИОНОВ	С 1 32	112
Максимов Н.Г., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И. ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РЕДОКС АКТИВИРОВАННЫХ ХИНОНОМ КОМПЛЕКСОВ РЯДА КАРБОНИЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА И ОСМИЯ	С 1 33	113
Махиня А.Н., Ильин М.А., Байдина И.А., Плюснин П.Е. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С КООРДИНИРОВАННЫМ СУЛЬФАТ-ИОНОМ	С 1 34	114
Мельников А.М., Кононова О.Н., Каширин Д.М. КИНЕТИКА СОРБЦИИ ПЛАТИНЫ (II, IV) ИЗ ВЫДЕРЖАННЫХ СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	С 1 35	115
Мулагалеев Р.Ф., Алемасов Ю.А., Кирик С.Д. МОНО- И БИЯДЕРНЫЕ АЦЕТАТНЫЕ И АЦЕТАТОХЛОРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ	С 1 36	116
Одяков В.Ф., Жижина Е.Г. ГОМОГЕННЫЕ Pd-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ C ₂ -C ₄ В КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	С 1 37	117
Плуснин П.Е., Овчинников Д.А., Семитут Е.Ю., Шубин Ю.В. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Pd(NH ₃) ₄][AuBr ₄] ₂	С 1 38	118
Румянцев Е.В., Алешин С.Н., Антина Е.В. СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНОМ И ЕГО БИС-ПРОИЗВОДНЫМ	С 1 39	119
Рыбинская А.А., Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Корнев С.В. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Pd-Rh ТЕРМОЛИЗОМ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Pd(NH ₃) ₄] ₃ [Rh(NO ₂) ₆] ₂	С 1 40	120

Семенова З.И., Чусова Т.П. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ С ВОДОЙ	С 1 41	121
Татарчук В.В., Сергиевская А.П., Шелудякова Л.А., Куратьева Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА АЦЕТАТА ПАЛЛАДИЯ ИЗ ТРАНС-ДИАММИНОДИНИТРОПАЛЛАДИЯ(II) И УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ	С 1 42	122
Татарчук В.В., Сергиевская А.П., Дружинина И.А., Корда Т.М., Зайковский В.И., Гевко П.Н. ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРЕПАРАТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВОССТАНОВ- ЛЕНИИ ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ГИДРА- ЗИНОМ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ ПАВ TRITON N-42	С 1 43	123
Трубин С.В., Семянников П.П., Игуменов И.К. ДАВЛЕНИЕ ПАРА И ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМПЛЕКСА Ir(all) ₃	С 1 44	124
Трубина С.В., Эренбург С.Б., Бауск Н.В., Беляев А.В. ОЛИГОМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ В НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ EXAFS СПЕКТРОСКОПИИ	С 1 45	125
Хисамутдинов Р.А., Минилбаева А.В., Цыпышева И.П., Муринов Ю.И., Юнусов М.С. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II), ПЛАТИНЫ(II) И ПЛАТИНЫ(IV) С 8-ОКСО-1,5,6,8-ТЕТРАГИДРО-2Н-1,5-МЕТАНО- ПИРИДО[1,2-А][1,5]ДИАЗОЦИН-3(4Н)-КАРБОТИОАМИДОМ	С 1 46	126
Шаулина Л.П., Соболева И.Н., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Мячина Г.Ф. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ (II) КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ ВИНИЛТРИАЗОЛА	С 1 47	127
Шишилов О.Н., Чураков А.В., Минаева Н.А., Ефименко И.А. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИЯДЕРНЫХ НИТРОЗИЛКАРБОКСИЛАТОВ ПАЛЛАДИЯ	С 1 48	128
Юрьев Г.С, Шипачев В.А., Левченко Л.М. РЕНТЕГНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ-ИОНА	С 1 49	129
Акинфиев Н.Н., Баранова Н.Н., Воронин М.В., Зотов А.В., Колодина П.Г., Королева Л.А., Криставчук А.В., Осадчий Е.Г., Полотнянко Н.А., Столярова Т.А., Тагиров Б.Р., Шикина Н.Д., Ходаковский И.Л., Чареев Д.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ	3 1 01	133
Антонов Г.Д., Симанова С.А. БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПОРОШКИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ОЛОВОМ	3 1 02	134
Антонов Г.Д., Симанова С.А. ВОССТАНОВЛЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПАЛЛАДИЙ- ОЛОВЯННЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ	3 1 03	135

Антонов Г.Д., Симанова С.А. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Pd-Sn ПОРОШКОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ	3 1 04	136
Бокач Н.А., Критченков А.С. РЕАКЦИИ 1,3-ДИПОЛЯРНОГО ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ К МЕТАЛЛОАКТИВИРОВАННЫМ НИТРИЛЬНЫМ И ДИАЛКИЛЦИАНАМИДНЫМ СУБСТРАТАМ	3 1 05	137
Kukushkin V.Yu., Luzyanin K.V., Voyarskiy V.P., Balova I.A., Sorokoumov V.N. CLASSICAL AND NON-CLASSICAL ACYCLIC AMINOCARBENES AS CATALYSTS FOR CROSS-COUPPLING REACTIONS	3 1 06	138
Симанова С.А., Афонин М.В., Бурмистрова Н.М., Панина Н.С. ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ СЕРО- И СЕРОАЗОТ-СОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННОГО ТИПА	3 1 07	139
Скороходов В.И., Радионов Б.К., Маковская О.Ю. ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	3 1 08	140
Старков А.К., Кирик С.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНС-ДИХЛОРОДИАМИННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) С РАЗЛИЧНЫМИ АМИНАМИ И ПОЛУЧЕНИЕ НАНО МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	3 1 09	141
Тихонова Л.П., Хаврюченко В.Д, Сварковская И.П., Псарева Т.С. СОСТОЯНИЕ ПАЛЛАДИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТАХ ПРИ СОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО МИКРОКОЛИЧЕСТВ В РАСТВОРАХ	3 1 10	142
Авдеев Д.В., Бердников Н.В., Черепанов А.А., Золотухина Г.Ф. ОБ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОД- НЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ	У 2 01	145
Болдырева Н.Н., Малахов В.В. АНАЛИЗ КАТАЛИЗАТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ, МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	У 2 02	147
Бухбиндер Г.Л. ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАКРОКОЛИЧЕСТВ ЗОЛОТА	У 2 03	148
Васильева И.Е., Развозжаева Э.А., Малюгин В.М., Шабанова Е.В. ВЫДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ НЕРАСТВОРИМОГО УГЛЕРОДИСТОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ СЧС-1 И СЛГ-1 ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ СУХОЙ ЛОГ	У 2 04	149
Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Кунаев А.Б., Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Борисов А.В. НОВЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЦИНТИЛЛЯЦИ- ОННОГО АНАЛИЗА С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ	У 2 05	150

Ганиев А.Г., Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Тиллаев Х.Р. ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА И ТЕХНОЛОГИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УЗБЕКИСТАНЕ	У 2 06	151
Довлитова Л.С., Почтарь А.А., Малахов В.В. МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩЕГО РАСТВОРЕНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ	У 2 07	152
Заякина С.Б., Аношин Г.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ	У 2 08	153
Исхакова Г.Р., Крутикова А.С., Курбатова И.Б., Студенок Е.С., Ермаков А.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА	У 2 09	154
Корда Т.М., Гуськова Е.А., Торгов В.Г., Кальченко В.И. ГРУППОВОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА КАЛИКС[4]-АРЕНАМИНАМИ ДЛЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ЭКСТРАКТЕ	У 2 10	155
Коротков В.А., Кузнецов А.П., Шихарева Н.П. РЕЗУЛЬТАТЫ КРУГОВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СУЛЬФИДНОЙ МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ НА ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ	У 2 11	156
Кубракова И.В. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ: МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ В ПРИРОДНЫХ СИСТЕМАХ	У 2 12	157
Кузнецов А.П., Мандругин А.В., Коротков В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ МАТЕРИАЛА ПРОБЫ ПРИ ПРОБИРНОМ КОЛЛЕКТИРОВАНИИ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В СВИНЦОВЫЙ СПЛАВ	У 2 13	158
Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. СОРБЦИОННО-АТОМНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Au, Ag, Pt, Pd В ОБЪЕКТАХ СЛОЖНОГО СОСТАВА	У 2 14	159
Люль А.Ю., Колесов Г.М. ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ И ИМ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В УЛЬТРАТУГОПЛАВКИХ ВКЛЮЧЕНИЯХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ФРАКЦИЯХ ХОНДРИТОВ	У 2 15	160
Митькин В.Н. ПРОБЛЕМЫ И ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ – (ОБЗОР)	У 2 16	161
Нехин М.Ю. ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СПЕКТРОМЕТРОВ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	У 2 17	162

Палесский С.В., Козьменко О.А., Николаева И.В., Аношин Г.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАНОКОЛИЧЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И РЕНИЯ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ С МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ОКОНЧАНИЕМ	У 2 18	163
Петрова Н.И., Корда Т.М., Бейзель Н.Ф., Сапрыкин А.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ (Pd, Ti, Cu) В СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	У 2 19	164
Плескач Л.И., Чиркова Г.Д. ПРЯМОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОРОШКОВЫХ ПРОБАХ	У 2 20	165
Саланов А.Н. СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ИССЛЕДОВАНИИ МОРФОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРОВ	У 2 21	167
Сметанников А.Ф., Синегрибов В.А., Седых Э.М., Логвиненко И.А., Шанина С.Н., Новиков П.Ю. СПОСОБ ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Au, Pt, Pd В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ОТХОДОВ КАЛИЙНО-МАГНИЕВЫХ РУД	У 2 22	168
Сукач Ю.С., Савинова Е.Н., Колесов Г.М., Силкис Э.Г. ДУГОВОЕ АТОМНО - ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РУДАХ И ВТОРИЧНОМ СЫРЬЕ	У 2 23	170
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Мардонов О., Муродов Б.А. ЭКСТРАКЦИОННО-РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ	У 2 24	171
Филатов А.И. СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО СИНТЕЗА	У 2 25	172
Хомутова Е.Г. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	У 2 26	174
Александрова Т.Н., Бердников Н.В., Сорочинская А.В. ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СЫРЬЯ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО ТИПА	С 2 01	177
Бабкина Т.А., Савинов А.М., Исакова Т.В. АНАЛИЗ ДРАГОЦЕННЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ, РУД И ПРОДУКТОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПЕРЕДЕЛА МЕТОДОМ МС-ИСП ПОСЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО ВСКРЫТИЯ	С 2 02	179
Бенедюк А.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	С 2 03	180

Бердников Н.В., Александрова Т.Н., Черепанов А.А., Коновалова Н.С. ФОРМЫ ВЫДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦАХ НА ДАЛЬНЕМ ВОСТОКЕ РОССИИ	С 2 04	181
Братская С.Ю., Азарова Ю.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ И СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ	С 2 05	182
Власова В.Н., Меньшиков В.И., Ложкин В.И., Сокольников Ю.В., Прокопчук С.И., Механошин А.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ЗОЛОТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ МС-ИСП С ОТКРЫТЫМ КИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ И ОТДЕЛЕНИЕМ МЕШАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КАТИОНИТЕ КУ-2-8	С 2 06	183
Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б., Стрекаловский В.Н. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПЛАВОВ ХЛОРИДОВ ПАЛЛАДИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС	С 2 07	184
Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Кажарская М.Г. МИКРОПРОБИРНАЯ ПЛАВКА НА НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН ПРИ ОП- РЕДЕЛЕНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ	С 2 08	185
Воронова И.Ю., Меньшиков В.И., Малышева С.Ф., Куимов В.А. ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЗОЛОТА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	С 2 09	186
Галицкий А.А., Митькин В.Н., Цимбалист В.Г., Заякина С.Б., Шавинский Б.М., Шубин Ю.В., Жмодик С.М. КОМПЛЕКСНАЯ СХЕМА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В УГЛЕРОД- И СЕРУСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ И ТЕХНОЛОГИ- ЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЖИГА И ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ФТОРИДНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ	С 2 10	187
Гольдштрах М.А., Обрезумов В.П., Бузин В.И., Житенко Л.П. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕРАЗРУШАЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЭКСПЕРТИЗЫ ПЛАТИНОВЫХ МОНЕТ И ЮВЕЛИРНЫХ ИЗДЕЛИЙ	С 2 11	188
Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С., Колпакова Н.А, Михайлова З.С. СЕЛЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ	С 2 12	189
Горчаков Э.В., Габдурахманова Э.М., Глызина Т.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДОМ ИВ	С 2 13	190
Губанов А.И., Павлова Е.И., Ильяшеевич В.Д. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ Ir(IV)/Ir(III) В СОЛЯХ ИРИДИЯ	С 2 14	191
Дальнова О.А., Иванникова Н.В., Ширяев А.А., Карпов Ю.А. ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПРИ ЭТААС ОПРЕДЕЛЕНИИ ЛЕТУЧИХ ЭЛЕМЕНТОВ	С 2 15	192

Дьячкова А.В., Кириллов А.Д., Дальнова О.А., Малютина Т.М. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	С 2 16	193
Железнов В.В., Иванников С.И., Медков М.А., Юдаков А.А. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АМПУЛЬНОГО ИСТОЧНИКА НЕЙТРОНОВ Cf^{252}	С 2 17	194
Житенко Л.П., Хомутова Е.Г., Карпов Ю.А. РОССИЙСКИЕ И ЗАРУБЕЖНЫЕ СТАНДАРТЫ НА МЕТОДЫ АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ: СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ	С 2 18	195
Кальный Д.Б., Коковкин В.В., Миронов И.В., Корда Т.М. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЗОЛОТА В СУЛЬФИТНЫХ СРЕДАХ ПРИ АНОДНЫХ ПОЛЯРИЗАЦИЯХ	С 2 19	196
Ковалева О.В., Курбижекова Н.В. МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИЗМЕРЕНИЮ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В МИКРОВОЛНОВОМ ПОЛЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	С 2 20	197
Колесов Г.М., Сапожников Д.Ю., Лоренц А.Л. МИКРОПРОБИРНОЕ НЕЙТРОННО - АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕ- ЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ	С 2 21	198
Колотов В.П., Гроздов Д.С., Догадкин Н.Н. МЕТОД СКРИНИНГОВОГО КАРТИРОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОИДОВ В АНШЛИФАХ БОЛЬШОГО РАЗМЕРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИФРОВОЙ ГАММА-АКТИВАЦИОННОЙ АВТОРАДИОГРАФИИ	С 2 22	199
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Павликова И.В., Курбатова И.Б. АНАЛИЗ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ СПЛАВОВ «ВИТИРИЙ»	С 2 23	200
Колосов Н.В. СЕРИЯ АНАЛИЗАТОРОВ DelsaNano – СОВРЕМЕННОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА И ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛА НАНО- ЧАСТИЦ DelsaNano SERIES – NEW SOLUTION TO NANOPARTICLE SIZING AND ZETA POTENTIAL MEASUREMENTS	С 2 24	201
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А. РАЗРАБОТКА И ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГСО СОСТАВА ИРИДИЯ	С 2 25	203
Лосев В.Н., Макаренко Ю.Д. СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИТИОКАРБАМИНАТНЫМИ ГРУППАМИ, И ДИТИЗОНА	С 2 26	204
Лосева М.П., Блохина М.Л., Волкова Е.А. О РАСШИРЕНИИ КРУГА ОБЪЕКТОВ АНАЛИЗА В ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»	С 2 27	205
Мадин М.И., Озерова Т.А. РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ СОСТАВА РАСТВОРА ОСМИЯ	С 2 28	207

Мадин М.И., Калиева А.Б., Озерова Т.А. СОЗДАНИЕ СТАНДАРТИЗОВАННОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОДУКТАХ РЕДКОМЕТАЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА	С 2 29	208
Маркова И.В., Широкова В.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА В АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЙ КУЛОНОМЕТРИИ	С 2 30	209
Меркулов В.Г., Кабанов Д.В., Нестерова Ю.В., Масленников Ю.С. НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В БОЛОТНЫХ И НАЗЕМНЫХ МХАХ	С 2 31	210
Митькин В.Н., Меркулов В.Г., Галицкий А.А., Шавинский Б.М., Керженцева В.Е., Цимбалист В.Г., Заякина С.Б., Жмодик С.М., Перевозчиков Л.Ф. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКСТРАКТАХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА	С 2 32	211
Морозова А.П., Мазняк Н.В., Лосев В.Н. ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ	С 2 33	212
Плескач Л.И., Чиркова Г.Д. УЛЬТРАЗВУКОВОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОБ – АЛЬТЕРНАТИВА ПРОБИРНОМУ МЕТОДУ В МАССОВОМ АНАЛИЗЕ	С 2 34	213
Селина Е.А., Белоусов О.В., Калякин С.Н., Жижаяев А.М. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	С 2 35	215
Сергиенко Е.А., Щеглова Н.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА И МЕДИ	С 2 36	216
Серебряный Б.Л., Симакова Л.Г., Мандругин А.В. МЕТОДИКА ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД С КОЛЛЕКТИРОВАНИЕМ В СВИНЕЦ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 750-850 ⁰ С	С 2 37	217
Сидорова И.А., Буйновский А.С., Колпакова Н.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В ЗОЛОТОРУДНОМ СЫРЬЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА	С 2 38	218
Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Эшкурбонов Ф.Б., Муродов Б.А. ЭКСТРАКЦИОННО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ – ДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ	С 2 39	219

Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Мардонов О., Пардаев О.Т. ЭКСТРАКЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С О,О -ДИИЗОПРОПИЛДИТИОФОСФАТАМИ ХЛОРОФОРМОМ ИЗ СИЛЬНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	С 2 40	220
Тюрин Д.А., Колесов Г.М. МАСС - СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОИДОВ, СЕРЕБРА, ЗОЛОТА, МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ - ПРЕТЕНДЕНТАХ НА СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА	С 2 41	221
Хабеев И.А. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНО-ПАЛЛАДИЙ- РОДИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»	С 2 42	222
Хобякова И.Б. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РЕАЛИЗАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКЦИИ ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ»	С 2 43	223
Хохлова И.В., Кузьмина Т.Г., Рощина И.А., Ромашова Т.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ	С 2 44	224
Цалман Л.В., Ровинская Н.В., Васекин В.В. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АФФИНАЖА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	С 2 45	225
Шазо Ю.К., Сычкова В.А., Петренко Д.Б., Новикова Н.Г. ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ	С 2 46	227
Алиева Р.А., Абилова У.М., Чырагов Ф.М. СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	3 2 01	231
Врублевская Т.Я., Ридчук М.В., Коркуна О.Я. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В МАТЕРИАЛАХ ГИСТОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТНЫХ МОНОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ	3 2 02	232
Врублевская Т.Я., Добрянская О.П., Калычак А.Я., Кропивницкая И.М. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ СОЕДИНЕНИЙ ОСМИЯ(IV) С о,о'-ДИГИДРОКСОЗАМЕЩЕННЫМИ АЗОКРАСИТЕЛЯМИ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	3 2 03	233
Врублевская Т.Я., Мыхалына Г.М., Коркуна О.Я. СОВМЕСТНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОИДОВ С НЕКОТОРЫМИ ФЛАВОНОИДАМИ	3 2 04	234
Загородникова В.А., Загородникова С.А., Хомутова Е.Г. РАЗРАБОТКА ПРОТОЧНО-ИНЖЕКЦИОННОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ	3 2 05	235

Леонтьева С.В., Давлетшин Р.Р., Черкасов Р.А., Гарифзянов А.Р. РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ ЭКСТРАКЦИЕЙ КВАЗИЖИДКИМИ ЭМУЛЬСИЯМИ НА ОСНОВЕ (О,О-ДИДЕЦИЛ) N,N-ДИБУТИЛМЕТИЛАМИНОФОСФОНАТА	3 2 06	236
Полякова Н.В., Земскова Л.А., Войт А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТ- НОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ	3 2 07	237
Ридчук П.В., Тимошук А.С. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ С ПОМОЩЬЮ АЛИЗАРИНОВОГО ЖЕЛТОГО ЖЖ	3 2 08	238
Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Шапошникова Т.А. ТЕСТ-МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ, РУТЕНИЯ И ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	3 2 09	239
Шлапак Ф.И., Дрогобужская С.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ И РУТЕНИЯ В МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ ПРОДУКТАХ	3 2 10	240
Ярошенко М.В., Супрунович В.И. О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА(III) ТРИЙОДИДОМ КАЛИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ(IV)	3 2 11	241
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ		242
СОДЕРЖАНИЕ		248



Генеральный дистрибьютор



SHIMADZU



■ Рентгеновские спектральные приборы:

- и т т а т е а т а e u t u a d a t o a a t t o e o t d a n o a t o t u a n i a e o d t i a o d u
- и т т e a a t a a o a e u t u a d a t o a a t t o e o t d a n o a t o t u a n i a e o d t i a o d u
- y t a d a t a e n i a d n e t i t u a d a t o a a t t o e o t d a n o a t o t u a e
- и e e o t d a t o a a t t o e o t d a n o a t o t u a n i a e o d t i a o d u
- d a t o a a t t a n e e a a e o d a e o t i a o d u

■ Оптические спектральные приборы:

- и т t o e a n e e a y i e n n e i i t u a n i a e o d t i a o d u (e n e o t a u a e n e i a o e e e a i t n a y c a i i t e t e a c i i e)
- a o i i t a a n t d a o e t i t u a n i a e o d t o t o i a o d u
- n i a e o d t o t o i a o d u O A / a e a . e a e e a a a E E - a e a i a c i i a
- E E - O o o u a n i a e o d t i a o d u e E E - i e e o t n e t i u
- n i a e o d t o e o t d e i a o d u

■ Сканирующий зондовый микроскоп и электронно-зондовый микроанализатор;

■ Универсальные испытательные машины и твердомеры;

■ Газовые и жидкостные хроматографы и масс-спектрометры;

■ Лазерные дифракционные анализаторы размеров частиц;

■ Весы электронные всех классов;

■ Оборудование для пробоподготовки к рентгеноспектральному анализу и ИК-спектроскопии, а o i i t e n e a :

- d o - i u a e a a o i a a e a n e e a a e a d a a e e a n e e a t d a n n u , t d a n n - o t o i u
- i a e u i e o u
- i a t d o a t a a t e a a e y n i e a a e a i e y
- t d e n i t n i a e a t e y a e y e c a o i a e a t e y o i e e o t e a t i e c a a a i i t e o i e u e r u .

■ Аксессуары и базы данных для ИК-спектроскопии, а o i i t e n e a :

- t d e n o a a e e i t A i e i i t A i
- t d e n o a a e e a e o o o c i t a i o d a a a i e y
- d a c a t d i u a e i a d a c a t d i u a a e a e i n o i u a e p a a o u , a o i i t e n e a i a a d a a a a i u a
- t d e n o a a e e c a d e a e u i t a i o d a a a i e y
- e p a a o u a e y d a a t o u t d e t i t a u o a i i t a a a e a i e e e o a i t a d a o o d a
- a e i a c i u a y a e e e e i e e o t e i i a a t n i o u
- a d o a e a t d e n i t n i a e a t e y

■ Все виды кювет a e y n i a e o d t o t o i i a o d e e e o e o t d e i a o d e e , i t o i a i e i e i t u a a a o - e e e

И т т a t e a t a a t e a a e y t o i a i t i a a o i a e e e d o a

A n a a e a u e p a a o a e y n i a e o d t o t o i i a o d i a e n i a e o t o e o t d e i a o d i a . i t o i a i e i e i t u a a a o - e e e

A u n i e i - e i e c e t o a i t a d a o o d i u a e a i a o u a e y d a t o a a t i a n e e o a e o d a e o t i a o d i a

N e n o a i u t e n o e e a i a u



Элемент в Екатеринбурге:

620075 a A e a o a d e i a o d a o e . A a a a a 68 o a e . : (343)278-34-64 (-65, -66, -67, -68, -69) o a e n : (343)278-34-64 e-mail: element@element.utk.ru, element@usp.ru

Элемент в Новосибирске:

630007 a i t a i n e a e d n e , o e . I e o y a d u n e a y 42, i o .225/3 o a e . / o a e n : (383)20-20-726 e-mail: shimsnv_ed@bk.ru, shim_ns@element.utk.ru

Компания Anton Paar - пионер и ведущий разработчик в области пробоподготовки

HPA-S (High Pressure Asher) – высокопроизводительная система разложения быстро и качественно разлагает наиболее сложные образцы за счет использования герметически закрытых емкостей при высоком давлении (до 130 атм.) и высокой температуре (до 320 °С); обеспечивает практически полную минерализацию образцов с минимальным содержанием остаточного углерода (0.1-0.5 % С), при этом нет потерь летучих элементов и отсутствуют загрязнения из окружающей среды.



Особенности и преимущества:

- Практически полное разложение веществ различной природы
- Минимальное содержание остаточного углерода
- Высокая производительность
- Хорошее совпадение с эталонными методами
- Герметичные сосуды из чистого кварца или углепластика совместимы практически со всеми химическими агентами для разложения
- Несколько уровней безопасности предотвращают возможность ошибки со стороны оператора, а устройства постепенного уменьшения давления снижает вероятность протекания неуправляемых химических реакций
- Сертификатом безопасности GS.

Примеры образцов, разлагаемых в системе HPA-S:

- Родий; Рутений; Иридий; Cr-Ni, Fe-Cr ;
- Руды; Керамика; Цеолиты; Алюмосиликаты
- Полипропилен; Полиэстер; ПВХ; Смазочные материалы
- Угли; Древесина;
- Растительное масло; Мука; Кофе; Порошок молока

Компания Антон Паар также выпускает оборудование для:

- Измерения плотности и концентрации
- Реологии и Вискозиметрии
- Микроволнового синтеза
- Измерения заряда твёрдых поверхностей
- Рентгеновского Рассеяния
- Рефрактометрии и Поляриметрии
- Высокоточного измерения температуры



ЗАО «АВРОРА Лаб» - Эксклюзивный дистрибьютор компании Anton Paar в России – выполняет поставку приборов, обеспечивает их гарантийное и постгарантийное обслуживание.

119071, Россия, г. Москва, а/я 33

E-mail: paar@avroora-lab.com, www.paar.ru

Тел.: (495)258-8305/06/07, 958-63-19

Факс: (495)958-2940

Представительство в г. Новосибирске

E-mail: moiseev@avroora-lab.com,

Тел.: (383)333-20-92

+7-923-174-14-95

Анализатор размера субмикронных частиц и определения дзета-потенциала серии Delsa Nano



Диапазон измерений:
0,6 нм - 7 мкм
Диапазон Z-потенциала:
-200 мВ - +200 мВ

Метод

Фотонно-корреляционная спектроскопия, основанная на принципе динамического рассеяния света.

Принцип работы

Луч лазера освещает частицы образца, подверженные Броуновскому движению. Результатом такого движения является флуктуация интенсивности рассеянного света, который собирается под разными углами и регистрируется фотоэлектронным умножителем. Поскольку скорость диффузии частиц определяется их размером, частота флуктуаций светорассеяния содержит информацию о размерах частиц. Таким образом, используя методы корреляционного анализа, можно установить распределение частиц образца по размерам.

Области применения

Биотехнология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, косметология, фармакология.

Анализатор размера частиц серии LS 13320



Диапазон измерений:
0,017 мкм - 2000 мкм

Метод

Лазерная дифрактометрия в сочетании с запатентованной технологией PIDS (регистрация дифференциальной интенсивности поляризованного света).

Принцип работы

Измерение светорассеяния является одним из самых распространенных методов определения распределения частиц по размерам. В качестве источника света используется лазер. Светорассеяние на частицах образца, заключенного в специальную ячейку, регистрируется с помощью фотодиодной матрицы. Перед каждым измерением происходит автоматическая корректировка положения источника света. Полученные данные по интенсивности рассеянного света, регистрируемые под различными углами, подвергаются математическому анализу и результаты представляются в виде процентного распределения частиц по размерам (фракциям), объему и массе (требуется ввести плотность).

Области применения

Биотехнология, морская биология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, нефтехимическая промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, фотопромышленность, фармацевтика.

Анализатор размера и количества частиц и клеток Multisizer 4



Диапазон измерений:
от 0,4 мкм до 1600 мкм

Метод

Регистрация электрических импульсов, возникающих при прохождении частиц через апертуру (принцип Култера).

Принцип работы

Взвешенные в электролите частицы проходят через апертуру (отверстие) малого диаметра, расположенную между двумя электродами. При прохождении частиц через апертуру сопротивление в электрической цепи возрастает, и прибор регистрирует импульсы напряжения, которые находятся в прямой зависимости от размера прошедшей через апертуру частицы. Количество регистрируемых импульсов соответствует количеству частиц.

Области применения

Микробиология, биотехнология, морская биология, клеточная биология, кристаллография, физическая химия, электронная промышленность, нефтехимическая промышленность, пищевая промышленность, химическая промышленность, фотопромышленность, фармацевтика.

Трубчатые печи серии RS

Особой популярностью пользуются раскладные трубчатые печи серии RS, которые могут применяться как для горизонтального, так и для вертикального режима. Эти профессиональные трубчатые печи можно оптимальным образом адаптировать к Вашим процессам за счет разнообразных принадлежностей. Благодаря исполнению с различными пакетами подачи газа, можно работать в атмосфере защитного газа, под вакуумом или даже с горючими газами.



Максимальная температура:
1100 °C или 1300 °C

Высокотемпературные трубчатые печи RHTH

Также заслуживают внимания высокотемпературные трубчатые печи RHTH для горизонтального режима и RHTV для вертикального режима с температурой внутри рабочей трубы до 1800 °C и возможностью работы в инертной атмосфере или вакууме. Благодаря оснащению трубчатой печи пакетом подачи газа 4 для использования водорода, возможна работа в кислородной атмосфере.

Благодаря использованию расширенной логики безопасности с интегрированным резервуаром для экстренной промывки азотом, установка может использоваться в автоматическом режиме.

Благодаря оснащению управлением безопасности с ПЛК, предварительное насыщение, введение водорода, работа, контроль неисправностей и промывка после завершения процесса выполняются автоматически. При возникновении сбоя труба немедленно промывается азотом, а установка автоматически переводится в безопасное состояние.



Максимальная температура:
1600 °C, 1700 °C или 1800 °C

Универсальная система для сушки или прокаливания

Среди новинок этого года, следует отметить универсальную систему для сушки или прокаливания сыпучих материалов на основе трубчатых вращающихся печей серии RSR. Если, например, на первом плане стоит сохранение характеристики гранулярности материала, как при сушке или кальцинировании, то оптимальным решением являются вращающиеся трубчатые печи серии RSR.

Непрерывное вращение рабочей трубы в одном направлении обеспечивает постоянное нахождение садки в движении. Печи можно эксплуатировать как с кварцевым реактором, установленным в горизонтальной плоскости, так и с кварцевой трубкой, установленной под предварительно настроенным углом наклона для прохождения садки. Посредством дополнительного оснащения, например, загрузочной воронки, электрического подающего устройства и выпускного отверстия с транспортирующей лопаткой в трубе, такие проходные печи можно расширять до небольших производственных установок.

Наряду с представленными печами для производства компания Nabertherm предлагает широкий спектр стандартных лабораторных печей. Мы гарантируем короткое время поставки. Более подробную информацию об интересующей Вас печи вы можете найти на нашем сайте по адресу <http://www.nabertherm-rus.ru>



Максимальная температура:
1100 °C

Компания МИЛЛАБ: 127247, г. Москва, Дмитровское ш., д. 100, стр. 2, Бизнес-центр North House.
Телефон: (495) 933-71-47 / Факс: (495) 933-71-48 / E-mail: info@millab.ru / www.millab.ru

МИЛЛАБ СИБИРЬ: 630128, г. Новосибирск, ул. Инженерная, д. 4а, офис 412
Телефон: (383) 363-09-00 / Факс: (383) 363-09-01 / E-mail: sibir@millab.ru

Компания МИЛЛАБ
Современное лабораторное оборудование

Научное издание

**XIX Международная Черняевская конференция
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов**

Сборник тезисов докладов

Часть 1

Ответственный за выпуск
д.х.н. ЛЕВЧЕНКО Людмила Михайловна

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Сапрыкина Е.А.
Черняевский Л.И.

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 13.09.2010.

Формат 60×84/8.

Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 34,0. Уч.-изд. л. 33,0.

Тираж 370 экз. Заказ № 127.

Учреждение Российской академии наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.