

На правах рукописи

ОР 31.22.6.2001

276 04

Бурмистрова  
Наталья Михайловна

**РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ  
В СОРБИЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

*диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук*

Санкт-Петербург  
2000 г.

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном Технологическом институте (техническом университете)

**Научный руководитель:** *Доктор химических наук, профессор*  
Симанова Светлана Александровна

**Официальные оппоненты:** *Доктор химических наук, профессор*  
Бурков Ким Александрович  
*Кандидат химических наук, доцент*  
Блохин Александр Андреевич

**Ведущая организация:** АО «Институт Гипроникель»

Защита состоится *25* декабря 2000 г. в *10* часов на заседании диссертационного совета К 063.25.10 Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 198013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан *27* ноября 2000 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
К 063.25.10, к.х.н., доцент



Н. С. Панина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы Сорбционные процессы концентрирования и выделения платиновых металлов широко применяются в аналитической химии, технологии их получения и аффинажа. Несмотря на то, что проблемам синтеза специальных сорбентов и выбору условий выделения платиновых металлов посвящено большое число публикаций, остается еще множество нерешенных вопросов, касающихся в первую очередь механизма взаимодействия извлекаемых ионов с функциональными группами сорбентов, без ответа на которые невозможно сформулировать требования к вновь создаваемым сорбционным материалам и обеспечить априорный выбор условий извлечения платиновых металлов из разнообразных по составу растворов. Приоритетными вопросами, требующими решения, являются установление влияния на процессы сорбционного извлечения платиновых металлов природы функциональных групп, структуры и состава полимерной матрицы сорбентов, а также состава растворов и форм существования в них выделяемых металлов. В последнем случае наиболее важными с практической точки зрения являются хлоридные, сульфатные и хлоридно-сульфатные среды, соответствующие условиям переработки платиносодержащего сырья и аффинажа. Данные о составе и строении комплексов, образующихся при взаимодействии платиновых металлов с функциональными группами сорбентов как полимерными лигандами, представляют самостоятельный интерес для координационной химии платиновых металлов.

Работа выполнена при поддержке Межвузовских научно-технических программ "Платиновые металлы, золото, серебро России", (1995-1997 г.г.), МНТП "Научные исследования высшей школы в области химии и хим. продуктов." Раздел "Общая и техническая химия" (1998-2000 г.г.).

Цель работы. Изучение реакций комплексообразования, характеризующих процессы сорбционного извлечения хлоро- и сульфаток комплексов палладия(II) из кислых и нейтральных хлоридных и сульфатных растворов сорбентами с различными типами полимерных матриц и функциональных групп, позволяющих проследить влияние природы матрицы и электронодонорных атомов на состав и строение комплексов в фазе сорбентов.

Научная новизна. Выявлены зависимости изменения сорбционной емкости и кинетических характеристик волокнистых сорбентов на

основе ПАН, модифицированных алифатическими и гетероциклическими аминами и тиосемикарбазидными группами, гранулированных сополимеров стирола и диэтинилбензола с метилпиразольными группами по отношению к хлоро- и сульфатокомплексам палладия(II). Исследованы условия выделения хлорокомплексов палладия(II) и других благородных металлов водорастворимыми полиэлектролитами с пиразольными и этилтиозилметакрилатными группами, а также волокнистым углеродным сорбентом УВС-М.

Выявлено влияние состава исходных комплексов и их гидролитических превращений, а также природы донорных атомов функциональных групп сорбентов и условий сорбции на состав и строение комплексных соединений, образующихся в фазе сорбентов. Реакции комплексообразования палладия(II) в сорбционных процессах сопоставлены с комплексообразованием других платиновых металлов и с мономерными лигандами.

Практическая ценность работы. Найдены оптимальные условия сорбционного выделения Pd(II) из кислых и нейтральных хлоридных и сульфатных растворов. Показано, что волокнистые сорбенты на основе ПАН, модифицированные алифатическими и гетероциклическими аминогруппами обладают высокими емкостными характеристиками по отношению к сульфатокомплексам палладия(II) и могут быть рекомендованы для их извлечения из кислых сульфатных растворов. Азосодержащие волокна ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-2, а также углеродное волокно УВС-М опробованы и предложены для концентрирования палладия(II) и других благородных металлов из аффинажных растворов (Красцветмет, Красноярск) и промышленных растворов в СЗГИПН.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Результаты исследования кинетических и емкостных характеристик волокнистых сорбентов на основе ПАН, модифицированных алифатическими и гетероциклическими аминами и тиосемикарбазидом, новых углеродных волокон и высоконабухающих сополимеров стирола и диэтинилбензола с пиразольными группами по отношению к хлоро- и сульфатокомплексам палладия(II) .
- Состав и строение комплексов палладия(II), образующихся в процессе сорбции в фазе сорбентов, установленные на основании экспериментальных исследований с привлечением ИК и РФЭ спектроскопии, термогравиметрии, электронной микроскопии и квантово-химических расчетов.
- Предлагаемые механизмы сорбционных процессов извлечения комплексов палладия(II) и других благородных металлов.

- Результаты исследования условий концентрирования хлорокомплексов палладия(II) и других платиновых металлов водорастворимыми полиэлектролитами, содержащими пиразольные и этилтиоэтилметакрилатные группы.

Апробация работы. Основные результаты докладывались и обсуждались на XVIII Чугаев. сов. по химии коорд. соед. (Москва, 1996 июнь ), 2-ом Межд. симп. «Проблемы компл. использ. руд.» СПб, 19-24 мая 1996 г., XVI Межд. Черняевской конф. по химии, анал. и технол. Екатеринбург1996, на III Научно-техн. конф. аспирантов СПбГТИ(ТУ), 2000, Санкт-Петербург. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в виде 12 статей и тезисов 8 докладов.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, библиографии. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, в том числе 41 рисунок и 18 таблиц. Список использованной литературы включает работы отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методики эксперимента. Исследование сорбционных свойств различных сорбентов по отношению к хлоро- и сульфатоккомплексам Pd(II) и других платиновых металлов (ПМ) проводили в статических условиях при температуре 20-98°C. Количество сорбированного металла рассчитывали по разности содержания металла в исходных и равновесных растворах. Синтез  $K_2[PdCl_4]$ ,  $PdSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $K_2[PtCl_4]$ ,  $K_2[PtCl_6]$ ,  $K_2[IrCl_6]$ ,  $K_2[PtCl_4]$  проводили по известным методикам. Сорбцию проводили в 0.1-6.0 М HCl и 0.1-5.0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в 0.5-1.0 М растворе NaCl. Навески сорбентов 0.1-1.0 г предварительно выдерживали в течение 30 мин в исследуемом растворе в отсутствие комплексов ПМ. Затем сорбент отжимали между листами фильтровальной бумаги и помещали в колбу с исследуемым раствором. Объем растворов составлял 25-200 мл, концентрации ПМ -  $5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup>. Сорбцию проводили при перемешивании в аппарате для встряхивания марки Т-22, 315 качмин<sup>-1</sup>. При нагревании использовали перемешивающее устройство с подогревом ПЭ-6410 (250 кач мин<sup>-1</sup>).

Содержание платиновых металлов в растворах определяли спектрофотометрическими и атомно-абсорбционным методами на спектрометре модели РV-9200 фирмы Philips с использованием стандартных методик подготовки образцов для анализа (к.х.н. Фадеева И.К., СЗГИПН). Электронные спектры поглощения растворов измеряли на

спектрофотометре Spresol-11 (область измерений 350-800 нм). ИК спектры образцов измеряли в области 400-140  $\text{см}^{-1}$  на спектрофотометре FIS-3, Hitachi или Spesord-75IR в области 4000-400  $\text{см}^{-1}$  (к.ф.-м.н Л.В.Коновалов, СПбГТИ). Образцы готовили прессованием в полиэтилене или КВг. Термограммы образцов снимали в воздушной атмосфере на дериватографе ситемы Паулик, Паулик, Эрдей (к.ф.-м.н Л.В.Коновалов, СПбГТИ). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измеряли на спектрометре РН-5400 Perkin-Elmer при возбуждении рентгеновским излучением Mg (к.х.н. Щукарев А.В., АО "Механобр"). Обработку спектров проводили по стандартным программам. Точность определения энергии связи 0.2 эВ, количественного анализа - 10%. Электронно-микроскопические измерения проводили на растровом электронном микроскопе JSM-35C. Hitachi (СПГУТД), квантово-химические расчеты выполнены Н.С.Паниной (СПбГТИ).

Исследуемые материалы синтезированы в СПГУТД (волокна ГЛИПАН, ПАН-МВП, УВС-М) и МХТИ (сорбенты А-I, А-II, А-IV, ВПЭ) (табл.).


### **Сорбционное извлечение хлоро- и сульфатокомплексов палладия(II) новыми азот и азотсерадосодержащими сорбентами на основе ПАН**

В качестве объектов исследования выбраны волокнистые сорбенты на основе ПАН, модифицированные алифатическими и гетероциклическими (пиридиновыми) <sup>сильными</sup> группами, а также тиосемикарбазидом.

Волокна типа ГЛИПАН представляют собой ПАН волокно, модифицированное полиэтиленполиамином (ГЛИПАН-А, ГЛИПАН-2), амингуанидином (ГЛИПАН-3) и тиосемикарбазидом (ГЛИПАН-1). Они устойчивы к действию 6 М HCl, 2 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1 М NaOH.

Кажущееся равновесие в распределении хлорокомплексов Pd(II) между раствором и волокнами в 1 М HCl при комнатной температуре устанавливается для волокна Глипан-А за 5-10, для Глипан-2 за 10-15 для ГЛИПАН-3, ГЛИПАН-1 за 30-50 мин (рис. 1). При этом время полусорбции ( $\tau_{1/2}$ ) для растворов с  $C_{Pd}=1$  ммоль л<sup>-1</sup> составляет соответственно 0.5, 2, и 8 мин. Для волокон ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-2, содержащих в своем составе большое количество полиэтиленполиаминовых групп, высокая скорость извлечения хлорокомплексов палладия(II) характерна и для растворов в 0.1-0.5 М NaCl [ $\tau_{1/2}=8$  (ГЛИПАН-А) и 3 мин (ГЛИПАН-2)]. Время установления кажущегося равновесия составило 30 и 10 мин соответственно. В отличие от сорбентов,

## Функциональные группы сорбентов

Сорбент	Функциональные группы	Сорбент	Функциональные группы
ГЛИ-ПАН-А ГЛИ-ПАН-2	R-NH <sub>2</sub> R-NH-R' R-COOH	A-I	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_m\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_n\text{---}(\text{CH}=\text{C})_l\text{---} \\ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{Cl}^- \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\   \\ \text{---} \text{C}=\text{CH} \text{---} \end{array} \end{array} \end{array}$ <p>m=85 мол%, n=10мол%</p>
ГЛИ-ПАН-1	R-NH-C(=S)-NH-NH <sub>2</sub> R-COOH	A-II	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_m\text{---}(\text{CH}=\text{C})_n\text{---} \\ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{Cl}^- \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\   \\ \text{---} \text{C}=\text{CH} \text{---} \end{array} \end{array} \end{array}$ <p>m=97.5 мол%</p>
ГЛИ-ПАН-3	R-NH-C(=NH)-NH-NH <sub>2</sub> R-COOH	A-IV	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{CH}_2\text{---CH})_m\text{---}(\text{CH}=\text{C})_n\text{---} \\ \begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\   \\ \text{---} \text{C}=\text{CH} \text{---} \end{array} \end{array} \end{array}$ <p>m=97.5 мол%</p>
ПАН-МВП	$\text{---}(\text{H}_2\text{C---CH})_n\text{---}$  R-COOH	ВПЭ	$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{HC}]_m\text{---} \\   \\ \begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---}[\text{CH}_2\text{---C}]_n\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N}^+ \\   \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---}[\text{H}_2\text{C---C}]_l\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ <p>N-ВМП      ДМАЭМ-RHal      ЭТЭМ</p> <p>R - CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, Hal - J, Cl</p>

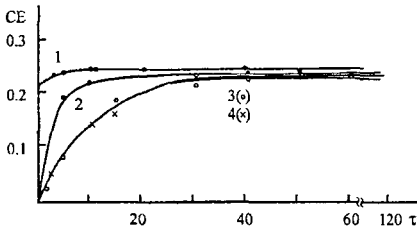


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции  $K_2PdCl_4$  из 1 М  $HCl$  волокнами ГЛИПАН.  $CE$  - сорбционная емкость ( $mmol\ g^{-1}$ ),  $\tau$  время (мин).

Сорбент: 1 – ГЛИПАН-А, 2 – ГЛИПАН-2, 3 – ГЛИПАН-3, 4 – ГЛИПАН-1.

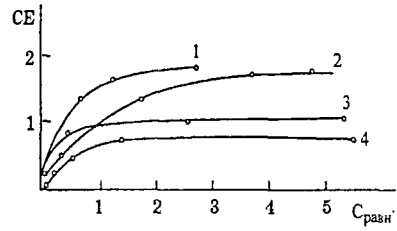


Рис. 2. Изотермы сорбции  $K_2PdCl_4$  из 1 М  $HCl$  волокнами ГЛИПАН.  $C_{равн}$  - равновесная концентрация  $Pd(II)$  раствор

содержащих алифатические амины, волокно ГЛИПАН-1, содержащее тиосемикарбазид и ГЛИПАН-3, модифицированное гуанидином (табл.) отличаются медленной скоростью сорбции в растворах 0.1 М  $NaCl$  и за 1 ч сорбируют только 20-30%  $Pd(II)$ . Анализ кинетических зависимостей сорбционного процесса извлечения  $Pd(II)$  волокнами ГЛИПАН позволяет предположить смешанно-диффузионный механизм сорбции их растворов 1 М  $HCl$ . Рассчитанные эффективные коэффициенты внутренней диффузии составляют  $0.810^{-9}$ - $1.8 \cdot 10^{-7} cm^2 \cdot s^{-1}$ .

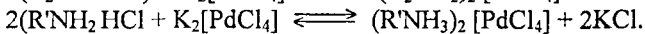
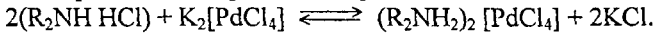
Из анализа изотерм сорбции в 1 М  $HCl$  при  $20^\circ C$  сорбентами типа ГЛИПАН (рис. 2) следует, что  $CE$  сорбентов по отношению к хлорокомплексу палладия(II) уменьшается в ряду ГЛИПАН-А > ГЛИПАН-2 > ГЛИПАН-3 > ГЛИПАН-1 от 2.0 до  $0.7 mmol\ g^{-1}$ . С увеличением концентрации  $HCl$  в растворе до 5 моль  $л^{-1}$   $CE$  волокон уменьшается на 70% (ГЛИПАН-2) и на 10% (ГЛИПАН-1). При изменении  $pH$  от 1 до 5 существенно изменяется только  $CE$  волокна ГЛИПАН-1 (уменьшается почти на 60%).

Установлено, что из волокна ГЛИПАН-2 палладий(II) десорбируется 6 М  $HCl$  при  $20^\circ C$  на 60%, а при  $98^\circ C$  – на 100%. Из волокна ГЛИПАН-1 даже при нагревании можно десорбировать только 10-12% металла.

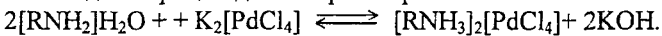
Высокие скорости извлечения хлорокомплексов  $Pd(II)$  из кислых растворов азотсодержащими волокнами типа ГЛИПАН позволяют предположить образование в фазе сорбентов ониевых соединений. Анализ ИК спектров свидетельствует о протонировании аминогрупп. В ДИК спектре волокон ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-3 после сорбции хлорокомплекса палладия(II) из кислых хлоридных растворов проявляются полосы валентных колебаний  $\nu_{Pd-Cl}$ , соответствующие плоско-



квадратному комплексу  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . В целом сорбционный процесс в кислой среде можно представить реакциями



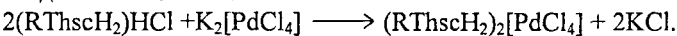
Волокна ГЛИПАН-А и ГЛИПАН-2, с высокой скоростью извлекают хлорокомплексы Pd(II) из растворов 0.1-0.5 М NaCl. При такой концентрации NaCl в растворе сосуществуют ионы  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$  и возможно  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]^0$ . Образование последних ведет к некоторому подкислению раствора, способствует протонированию аминогрупп волокна и образованию ониевых комплексов в фазе сорбента на первой стадии сорбции даже из растворов NaCl:



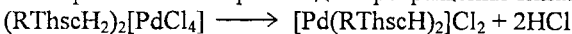
На второй стадии с высокой скоростью происходит превращение типа Андерсона:  $[\text{RNH}_3]_2[\text{PdCl}_4] \longrightarrow [(\text{RNH}_2)_2\text{PdCl}_2] + 2\text{HCl}$ .

Характер ДИК спектров волокна ГЛИПАН-2 после сорбции  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  при 20°C и 80°C из растворов 0.1 М HCl и 0.1 М NaCl (усложнение контура полосы  $\nu_{\text{Pd-Cl}}$  в области 340-320  $\text{cm}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что процесс сорбции идет практически однотипно и приводит к образованию цис- $[(\text{RNH}_2)_2\text{PdCl}_2]$ . Если сорбцию проводить из растворов с высокими концентрациями Pd(II) (15-20 ммоль  $\text{l}^{-1}$ ), в фазе волокна удастся обнаружить наряду с цис-диаминокомплексами палладия(II) димерные комплексы с ковалентными мостиками -Pd-Cl-Pd-, имеющими характерное поглощение в области  $\nu_{\text{Pd-Cl}}$  260-220  $\text{cm}^{-1}$ .

Известно, что тиосемикарбазид и его депротонированная форма являются потенциально бидентатными лигандами. Отсутствие сорбции  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  из 1 М растворов NaCl волокном ГЛИПАН-1, содержащим тиосемикарбазидные группы, и сравнительно высокие скорости извлечения хлорокомплексов Pd(II) из 1 М HCl позволяют предположить, что на первой стадии при сорбции из кислых растворов происходит протонирование гидразинового азота и образование ониевого соединения по схеме



Однако отсутствие характерных полос валентных колебаний  $\nu_{\text{Pd-Cl}}$  в ДИК спектрах волокна после сорбции  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  из кислых сред, а также исчезновение полосы  $\delta_{\text{N-H}}$  (1510-1490  $\text{cm}^{-1}$ ) свидетельствуют о том, что в фазе волокна происходят превращения типа:

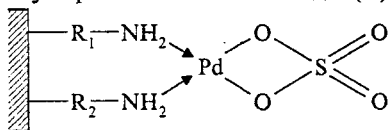


с образованием преимущественно хелатного комплекса с координацией около Pd(II) атомов серы и азота. Соотношение Pd:S и Pd:Cl по данным РФЭ спектроскопии равно 1:2. Образующиеся в фазе волокна комплексы палладия(II) устойчивы во времени.

При сорбции Pd(II) из растворов 0.1 М NaCl в фазе волокна присутствуют преимущественно комплексы состава  $[Pd(RThsc)_2]$  вероятно транс-конфигурации. Образование последних подтверждено данными РФЭС: соотношение Pd:S=1:2,  $E_{св} N1s$  400.3 эВ и 398.2. В волокне в этом случае присутствуют только следовые количества Сионов.

Изучение кинетики сорбции сульфата палладия(II) волокном ГЛИПАН-2 из 0.2 М растворов  $H_2SO_4$  ( $C_{Pd} 10^{-3}$  моль  $л^{-1}$ ) показало, что кажущееся равновесие в распределении палладия(II) между раствором и волокном в зависимости от температуры устанавливается за 40 (20°C)-10 мин (70°C), при этом  $\tau_{1/2}$  уменьшается от 4.5 мин до 1.0-1.5 мин). Кажущаяся энергия активации сорбции сульфата Pd(II), рассчитанная по уравнению Аррениуса составляет 28 кДж моль $^{-1}$ . Для эквимолярных растворов хлоро- и сульфатоккомплексов Pd(II), близки по величине как скорости извлечения палладия(II) ( $\tau_{1/2}$  2-4 мин), так и СЕ волокна (2.0 и 1.80 ммоль  $г^{-1}$ ). Таким образом, волокно ГЛИПАН-2 отличается высокими кинетическими и емкостными характеристиками и может быть рекомендовано для извлечения из кислых растворов как хлоро-, так и сульфатоккомплексов Pd(II).

На основании анализа ИК спектров в области 1200-550  $см^{-1}$  волокна ГЛИПАН-2 после сорбции сульфата Pd(II) можно сделать вывод о сохранении бидентатной координации сульфат-иона к палладию(II) в фазе сорбента. В кислой среде аминогруппы сорбента ГЛИПАН-2 протонированы и на первой стадии сорбции происходит образование ониевого соединения  $(RNH_3)_2[Pd(SO_4)_2]$ . Поскольку сульфатоккомплексы Pd(II) обладают низкой устойчивостью, то далее происходит замещение одной из сульфатогрупп с образованием аминосульфатоккомплекса палладия(II)



По данным РФЭС, на поверхности волокна обнаруживается Pd(II), энергия связи  $Pd3d_{5/2}$  338.1 эВ, и сульфат-ион,  $E_{св} S2p=168.6$  эВ. Соотношение между Pd(II) и  $SO_4^{2-}$  в комплексе равно 1:1. Во времени (10 сут) сорбированные комплексы Pd(II) частично подвергаются гидролитическим превращениям с образованием в фазе волокна оксидов палладия(II),  $E_{св} Pd3d_{5/2}=336.3$  эВ. Соотношение Pd(II):PdO составляет 2:3.

Сорбционные свойства волокна ГЛИПАН-1, содержащего тио-семикарбазид, по отношению к сульфату Pd(II) в сернокислых раство-

рах существенно хуже. Кажущееся равновесие в распределении палладия(II) при сорбции из 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20°C,  $C_{\text{Pd}}$  1 ммоль·л<sup>-1</sup>) между раствором и волокном устанавливается в течение 6-8 сут. При этом из раствора извлекается около 80% палладия (СЕ 0.2 ммоль·г<sup>-1</sup>). С увеличением температуры в присутствии сорбента увеличивается скорость гидролитических превращений в растворе сульфата палладия(II) и наблюдается выпадение осадков, образующих самостоятельную фазу.

Характер ИК спектров волокна ГЛИПАН-1 в ближней области [ $\nu_{\text{S-O}}$  1200-900 см<sup>-1</sup>,  $\delta_{\text{S-O}}$  - 650-550 см<sup>-1</sup>] свидетельствует о том, что комплексы палладия(II), образующиеся в процессе сорбции в фазе волокна, не содержат сульфатогрупп, координированных непосредственно к иону Pd(II). По данным РФЭС на поверхности волокна обнаруживается Pd(II), энергия связи Pd3d<sub>5/2</sub> 337.4 эВ. Соотношение Pd:S равно 1:3. Наиболее вероятно, что в фазе волокна образуется преимущественно комплекс состава  $[\text{Pd}(\text{RThcH})_2]\text{SO}_4$ , в котором полимерный лиганд выступает в роли бидентатного.

Сорбционные характеристики волокна ПАН-МВП - сополимера ПАН с поли-2-метил-5-винилпиридином исследовали по отношению к хлоро- и сульфатоккомплексам Pd(II) и хлорокомплексам Pt(II) в различных средах. Кажущееся равновесие устанавливается в 1 М HCl и 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за 10-15 мин, в 1 М NaCl – за 60-80 мин. СЕ в кислых хлоридных растворах достигает 1.0 ммоль·г<sup>-1</sup>, в 0.1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2.9. Также как и в случае волокна ГЛИПАН-2 СЕ сорбента ПАН-МВП в сульфатных средах выше, чем в растворах HCl и NaCl.

Анализ ИК спектров сорбентов позволяет предполагать, что сорбция хлорокомплексов Pd(II) и Pt(II) из кислых растворов происходит по ионнообменному механизму с образованием в фазе сорбента ониевого хлорокомплексов  $(\text{RPyH})_2[\text{PdCl}_4]$  и  $(\text{RPyH})_2[\text{PtCl}_4]$ . При сопоставлении ИК и РФЭ спектров ониевого хлорокомплексов Pd(II) с протонированным ПАН-МВП и с пиридином наблюдается полное соответствие в положении полос  $\nu_{\text{Pd-Cl}}$  и  $E_{\text{св}}$  N1s, Cl2p<sub>3/2</sub> и Pd3d<sub>5/2</sub> в обоих типах комплексов. Волокно ПАН-МВП отличается быстрой кинетикой сорбции хлорокомплексов Pd(II) и Pt(II) из растворов 1 М NaCl ( $\tau_{1/2}$  5-20 мин). Как и в случае ГЛИПАН-2 это позволяет предположить образование на первой стадии ониевого хлорокомплексов. Однако в фазе сорбентов обнаруживаются преимущественно внутрисферные аминоклорокомплексы цис- $[(\text{RPy})_2\text{PdCl}_2]$  и транс- $[(\text{RPy})_2\text{PtCl}_2]$ . Важно отметить, что цис-диаминат Pd(II) в фазе сорбента оказался более устойчивым к нагреванию и в отличие от комплексов с пиридином  $\text{Py}_2\text{PdCl}_2$  не подвергается цис-транс изомеризации.

При сорбции сульфата Pd(II) из кислых сульфатных растворов превращения в процессе сорбции аналогичны рассмотренным для волокна ГЛИПАН-2. Образующиеся в конечном итоге аминосульфатные комплексы  $[(RPy)_2PdSO_4]$  прочно удерживаются на волокне и устойчивы к гидролитическим и окислительно-восстановительным превращениям.

### **Комплексообразование палладия(II) и других ПМ при сорбции высоконабухающими сорбентами с гетероциклическими атомами азота**

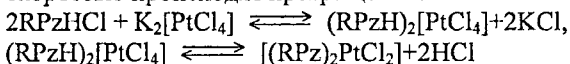
Одним из путей создания высокопроницаемых сорбентов является получение ионитов на основе набухающих полимерных матриц, в частности парадиэтилбензола (п-ДЭБ). Исследуемые гранулированные сорбенты с разрыхленными и высоконабухающими структурами являются сополимерами стирола и N-винил-3(5)метилпиразола с п-диэтилбензолом (п-ДЭБ): А-I, А-II, А-IV (табл.). Сорбция хлорокомплексов Pd(II) на всех сорбентах протекает с высокой скоростью. Кажущееся равновесие в распределении Pd(II) между раствором и сорбентами в 1 М HCl наступает за 20-40 мин. Максимальная СЕ по Pd(II)  $4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  достигается на сорбенте А-IV, содержащем метилпиразольные группы. Были проведены исследования его сорбционных свойств по отношению к хлорокомплексам Pt(II) и Ir(IV). СЕ в кислых хлоридных растворах уменьшается в ряду хлорокомплексов Pd(II) > Pt(II) > Ir(IV): 4.0, 3.1, 0.7  $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$  соответственно. Сорбированные хлорокомплексы металлов удается практически количественно десорбировать концентрированной HCl.

Квантово-химические расчеты электронных свойств азотсодержащих лигандов, показали, что метилпиразольные группы обладают большим сродством к протону по сравнению с алифатическими аминогруппами. В результате можно ожидать, что пиразольные группы будут охотно реагировать с платиновыми металлами - акцепторами электронов.

Анализ ДИК спектров сорбентов после сорбции хлоридных комплексов Pd(II) из растворов HCl свидетельствует о том, что во всех случаях имеет место ионообменный механизм сорбции. В сорбенте А-II (и частично в А-I) катионами являются четвертичные пиридиниевые группы (табл.). В сорбентах А-I и А-IV в кислых средах происходит протонирование атома N(2) пиразольного кольца и образование наряду с  $(RPy^+)_2[PdCl_4]$  (А-I) комплексов  $(RPzH)_2[PdCl_4]$ . Заметное уменьшение

ние скорости сорбции  $K_2PdCl_4$  из нейтральных растворов позволяет предположить (за исключением сорбента А-II) иной механизм извлечения. Характер ДИК спектров сорбентов А-I и А-IV и положение полос колебаний  $\nu_{Pd-Cl}$  ( $340-350\text{ см}^{-1}$ ) после сорбции из нейтральных растворов свидетельствуют о том, что в фазе сорбентов в этих случаях образуются диаминодихлорокомплексы палладия(II). Это хорошо согласуется с литературными данными для диаминодихлорокомплексов палладия(II) с мономерными пиразольными лигандами. О координации метилпиразольных групп сорбента А-IV к атому палладия через атом N(2) свидетельствуют и наблюдаемые смещения полос колебаний в ближней области ИК-спектров ( $1420-1400\text{ см}^{-1}$ ).

В дальних ИК спектрах сорбентов А-I и А-II после сорбции хлорокомплексов Pt(II) из кислых хлоридных растворов во всех случаях наблюдается характерная полоса  $313-315\text{ см}^{-1}$ , которую в соответствии с литературными данными, следует отнести к валентным колебаниям  $\nu_{Pt-Cl}$  в комплексе  $[PtCl_4]^{-2}$ . Следовательно, при сорбции хлорокомплексов Pt(II) из кислых растворов сорбентами А-I и А-II возможно образование соединений  $(RPy^+)_2[PtCl_4]$ ,  $(RPzH)_2[PtCl_4]$ . Даже после сорбции  $K_2PtCl_4$  из 1 М HCl в ДИК спектре сорбента А-IV, содержащем только пиразольные группы наблюдается полоса валентных колебаний Pt-Cl в области  $330\text{ см}^{-1}$ , которую следует отнести к комплексу состава  $[(RPz)_2PtCl_2]$ . Следовательно, в этом случае в фазе сорбента с высокой скоростью происходят превращения:



В отличие от комплексов с мономерными лигандами в фазе сорбента образуются диаминодихлорокомплексы транс-строения, как и в случае сорбции  $K_2PtCl_4$  из 0.1 М NaCl волокном с пиридиновыми группами (ПАН-МВП).

ДИК спектры всех сорбентов с п-ДЭБ, за исключением А-IV, после сорбции  $K_2IrCl_6$  из растворов как в HCl, так и NaCl оказываются однотипными. Характер и положение полос  $\nu_{Ir-Cl}$   $315$  и  $287\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о том, что во всех случаях доминирующими формами нахождения в фазе сорбентов являются полиэдры  $[IrCl_6]^{2-}$  и  $[IrCl_6]^{3-}$ . Следовательно, сорбция сопровождается частичным восстановлением Ir(IV) до Ir(III) и образованием ониевых форм типа  $(RPzH)_2[IrCl_6]$ ,  $(RPzH)_3[IrCl_6]$ ,  $(RPy^+)_2[IrCl_6]$ ,  $(RPy^+)_3[IrCl_6]$ .

Высоконабухающие сорбенты на основе п-ДЭБ, содержащие четвертичные пиридиновые и метилпиразольные группы, могут быть рекомендованы для извлечения хлорокомплексов платиновых металлов как из кислых, так и из нейтральных сред.

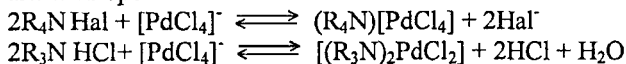
## Взаимодействие хлорокомплексов палладия(II) и других ПМ с водорастворимыми N и N,S-содержащими полиэлектролитами на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты

Водорастворимые полиэлектролиты - линейные или разветвленные полимеры, содержащие различные ионогенные группы, являются линейными аналогами ионообменных смол и могут быть использованы для выделения металлов. Преимущества водорастворимых полиэлектролитов (ВПЭ) как ионообменников проявляются в их более высокой реакционной способности, в большей скорости ионного обмена и доступности ионогенных групп.

Исследуемые ВПЭ являются алкилированными иодистым метилом или хлористым бензилом. сополимерами диметиламиноэтиловых эфиров метакриловой кислоты (ДМАЭМ) с N-винил-3(5)-метилпиразолом (N-ВМП) или с этилтиоэтилметакрилатом (ЭТЭМ) (табл.). Для сравнения использовали ВПЭ без пиразольных и серосодержащих групп.

Пиразолсодержащие ВПЭ, алкилированные  $\text{CH}_3\text{I}$  мгновенно образуют малорастворимые соединения с хлорокомплексами Pd(II), Pt(IV), Ir(IV) в 0.01-0.1 М HCl. Для осаждения использовали 1% -ный водный раствор ВПЭ. Во всех случаях получена высокая степень извлечения металлов (95-99%).

Наибольшее извлечение достигается при использовании алкилированных сополимеров ДМАЭМ-N-ВМП эквимолярного состава и массовом соотношении ВПЭ:M=5:1 [M -Pd(II), Pt(IV), Ir(IV)]. В ИК спектре образующегося комплекса Pd(II) в отличие от спектра ВПЭ, наблюдается полоса поглощения, характерная для ионов  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ , и полоса поглощения в области  $346 \text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к  $\nu_{\text{Pd-Cl}}$  транс- $\text{L}_2\text{PdCl}_2$ , где L -поли-ДМАЭМ-RHal. Эти данные дают основание полагать, что в растворе происходят реакции с образованием двух типов координационных соединений - оиевых хлорокомплексов и аминоклорокомплексов:



При взаимодействии пиразолсодержащего полиэлектролита ДМАЭМ-N-ВМП-R-Hal с  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  в кислых средах реализуется только ионообменный механизм связывания, и наряду с  $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{PdCl}_4]$  образуется  $(\text{RPzH})_2[\text{PdCl}_4]$ , что подтверждается данными ИК спектроскопии ( $\nu_{\text{Pd-Cl}}=331 \text{ см}^{-1}$ ).

При взаимодействии ДМАЭМ-RNaI и ДМАЭМ-N-BMPI-RNaI с  $K_2PtCl_6$  и  $K_2IrCl_6$ , в отличие от Pd(II), наблюдали образование только ониевых комплексов. В случае  $K_2IrCl_6$  образование ониевых хлорокомплексов сопровождается окислительно-восстановительным превращением Ir(IV) в Ir(III).

При осаждении хлорокомплексов Pd(II), Pt(II), Ir(IV) из растворов 0.1-6 М HCl N,S-содержащими ВПЭ, алкилированными  $C_6H_5CH_2Cl$  наибольшая степень извлечения (95-100%) достигается также при соотношении ВПЭ:М=5:1.

Взаимодействие  $[PdCl_4]^{2-}$  с ДМАЭМ-ЭТЭМ-RNaI происходит преимущественно с внутрисферной координацией лиганда через атом серы даже в 6 М HCl. Об этом свидетельствует сложный характер ИК спектра в дальней области: наличие полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям  $\nu_{Pd-Cl}$  и  $\nu_{Pd-S}$ . Образование связи Pd-S подтверждается также спектром бромидного аналога, в котором проявляется полоса  $320\text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебанию  $\nu_{Pd-S}$ . На основании ДИК спектров комплексов Pd(II) с полимерными лигандами можно заключить, что происходит образование соединений типа  $[(R_2S)_2PdCl_2]$  цис-конфигурации. В спектре комплекса с ВПЭ, не содержащим серу, проявляется только одна полоса  $\nu_{Pd-Cl}$  ( $317\text{ см}^{-1}$ ), отвечающая соединению  $[R_4N][PdCl_4]$ .

Взаимодействие хлорокомплекса Ir(IV) с ДМАЭМ-RNaI и ДМАЭМ-ЭТЭМ-RNaI, во всех случаях, по-видимому сводится к чисто ионообменному процессу. Однако, в случае серосодержащего ВПЭ происходит частичное восстановление Ir(IV) до Ir(III), о чем свидетельствует появление в ДИК спектре  $\nu_{Ir-Cl}$   $310\text{ см}^{-1}$ .

Рассмотренные ВПЭ можно рекомендовать для извлечения хлорокомплексов ПМ из кислых хлоридных сред.

### **Особенности сорбционного извлечения благородных металлов из растворов хлоро- и сульфатоккомплексов углеродным волокном УВС-М**

Важнейшие преимущества углеродных тканей и волокон связаны с развитой поверхностью, обеспечивающей сочетание хороших фильтрующих и сорбционных свойств с высокими кинетическими характеристиками. Углеродное волокно УВС-М с развитой системой микро- и мезопор было исследовано для извлечения хлоро- и сульфатоккомплексов Pd(II), хлорокомплексов золота(III) и платины(II) и (IV) из солянокислых растворов.

Время установления кажущегося равновесия в распределении палладия(II) между волокном и раствором при сорбции Pd(II) ( $C_{Pd} = 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup>) из кислых хлоридных растворов составляет 7-10 ч ( $\tau_{1/2} = 10-15$  мин), из сульфатных - 30-40 мин, ( $\tau_{1/2} = 0.5$  мин). В случае сульфатных растворов сорбционная емкость волокна по Pd(II) существенно выше (2.8 ммоль г<sup>-1</sup>), чем для кислых хлоридных (1.0 ммоль г<sup>-1</sup>).

По данным РФЭС, на поверхности волокна после сорбции  $K_2PdCl_4$  из 0.1 М раствора HCl палладий обнаруживается в виде Pd(0),  $E_{св}$  Pd3d<sub>5/2</sub> 335.7 эВ; и Pd(II),  $E_{св}$  Pd3d<sub>5/2</sub> 337.7 эВ. При увеличении времени сорбции от 1 ч до 10 соотношение Pd(0):Pd(II) изменяется от 1:5 до 1:1 соответственно. Чем продолжительнее сорбция, тем больше вероятность появления металлического палладия. В РФЭ спектре C1s углеродного волокна после сорбции хлорокомплексов палладия(II) существенно увеличиваются интенсивности пиков, соответствующих образованию на поверхности окисленных форм углерода -C-OH, -C-O-C-, карбоксильных групп ( $E_{св}$  C2р 286, 287.85 и 289.3 эВ соответственно). Это свидетельствует об участии углеродной матрицы волокна в восстановлении палладия(II) до металла.

В случае сорбции палладия(II) из кислых сульфатных растворов, по данным РФЭС, происходит количественное восстановление палладия(II) до Pd(0). Данные растровой электронной микроскопии также свидетельствуют об образовании в фазе волокна металлического палладия. После сорбции хлорокомплексов палладия(II) волокном УВС-М 2-4 М HCl удается десорбировать при 20°C 8-10 мас% Pd(II).

Сорбцию комплексов  $[PtCl_4]^{2-}$ ,  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[AuCl_4]^{-}$  волокном УВС-М проводили из растворов 0.05-5.0 М HCl в интервале температур от 20 до 98°C ( $C_M 10^{-3}-10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup>). Кажущееся равновесие в распределении металлов между волокном и растворами в 0.1 М HCl устанавливается за 1.5-7 ч. Скорость сорбции уменьшается в ряду Pt(IV) > Au(III), Pd(II) > Pt(II). Из анализа изотерм сорбции в 0.1 М HCl следует, что сорбционная емкость волокна составляет для Pt(IV) - 0.8, Pt(II) - 1.2, Au(III) - 2.1 ммоль г<sup>-1</sup>. Изменение кислотности растворов от 0.05 до 5.0 моль л<sup>-1</sup> HCl мало влияет на процесс сорбции хлорокомплексов золота(III) и платины(IV). С увеличением концентрации HCl в растворе до 3 ммоль л<sup>-1</sup> количество сорбированной Pt(II), так же как и Pd(II) уменьшается.

Процесс сорбции золота практически необратим, и десорбция при действии 4-8 М HCl не наблюдается. Платина(II) на 30-40% десорбируется 2-4 М раствором HCl.



Исследования образцов УВС-М после сорбции методами ИК, РФЭ спектроскопии, а также электронной микроскопии показали, что золото на волокне находится в виде  $Au^0$ , энергия связи  $Au4f_{7/2}$  84.0 и  $Au4f_{5/2}$  87.7 эВ. После сорбции  $K_2PtCl_6$  из 0.5 М НСl платина обнаружена в виде Pt(0) и Pt(II) при соотношении Pt(II):Pt(0)=2:1. В РФЭС Cls углеродного волокна после сорбции золота и платины, так же как и в случае палладия наблюдаются изменения, свидетельствующие об участии углерода в окислительно-восстановительных реакциях.

Волокнистый углеродный сорбент УВС-М имеет хорошие кинетические и емкостные характеристики по отношению к хлоро- и сульфатоконкомплексам Pd(II), хлорокомплексам Au(III), Pt(II) и Pt(IV) в солянокислых растворах и может быть рекомендован для извлечения металлов как из разбавленных, так и из достаточно концентрированных растворов.

### Выводы

1. Определены кинетические и емкостные характеристики волокнистых и гранулированных сорбентов с алифатическими, гетероциклическими атомами азота и тиосемикарбазидными группами, а также углеродных волокнистых сорбентов по отношению к хлоридным и сульфатным комплексам Pd(II) и к хлорокомплексам других благородных металлов.
2. На основе данных ИК и РФЭ спектроскопии, термогравиметрического и атомно-абсорбционного анализа, химических методов и электронной микроскопии установлен состав комплексных соединений и характер их химических превращений в фазе сорбентов.
3. Установлено, что извлечение хлорокомплексов палладия (II) волокнами на основе ПАН, модифицированными полиэтиленполиаминами (ГЛИПАН-А, ГЛИПАН-2) связано преимущественно с образованием в фазе волокон ониевого соединений  $(R_2NH_2)_2[PdCl_4]$  или аминоклорокомплексов  $[(RNH_2)_2PdCl_2]$ .
4. Показано, что в отличие от хлорокомплексов других платиновых металлов, хлорокомплексы Pd(II) извлекаются волокном ПАН-МВП из кислых и нейтральных сред. При этом в кислых растворах в фазе волокна образуются ониевого соединения  $(RPyH)_2[PdCl_4]$ , в нейтральной – цис-диаминодихлорокомплексы  $(RPy)_2PdCl_2$ . Для комплексов Pd(II) с мономерным пиридином характерно образование транс-диаминодихлорокомплексов.
5. Волокна с алифатическими и гетероциклическими аминами (ГЛИПАН-2, ПАН-МВП) обладают высокими емкостными характери-

- стиками по отношению к сульфатам Pd(II). Переход последних из растворов в фазу сорбентов связан с образованием преимущественно аминосульфатоккомплексов типа  $[(RNH_2)_2PdSO_4]$ . Сорбированные комплексы во времени (10 сут) подвергаются окислительно-восстановительным и гидролитическим превращениям с образованием PdO и Pd(0).
6. Установлено, что при взаимодействии хлоро- и сульфатоккомплексов Pd(II) с волокнистым сорбентом ГЛИПАН-1, модифицированным тиосемикарбазидными группами, в фазе сорбента происходит преимущественно образование хелатных комплексов типа  $[Pd(RTscH)_2]Cl_2$ ,  $[Pd(RTsc)_2]$ ,  $[Pd(RTscH)_2]SO_4$ .
  7. Показано, что гранулированные высоконабухающие сорбенты на основе сополимеров стирола и п-дизитинилбензола с метилпиразольными группами (A-I, A-IV) отличаются высокими скоростями сорбции хлорокомплексов Pd(II) и большой сорбционной емкостью ( $CE=4$  ммоль  $г^{-1}$  в 1 М HCl). Сорбция хлорокомплексов Pd(II) и Pt(II) сопровождается образованием в фазе сорбента в кислых средах соединений типа  $(RPy^+)_2[PdCl_4]$ ,  $(RPzH)_2[PdCl_4]$  в нейтральных – транс- $[(RPz)_2PdCl_2]$ . Хлорокомплексы иридия(IV) из кислых и нейтральных хлоридных сред сорбируются в виде ониевых соединений типа  $(RPzH)_3[IrCl_6]$ ,  $(RPy^+)_3[IrCl_6]$   $(RPzH)_2[IrCl_6]$  с частичным восстановлением Ir(IV) до Ir(III).
  8. Установлено, что ВПЭ на основе аминоалкиловых эфиров метакриловой кислоты, содержащие пиразольные и этилтиоэтилметакрилатные группы, с высокой скоростью позволяют концентрировать хлорокомплексы Pd(II), Pt(II) и Pt(IV), Ir(IV) из кислых хлоридных растворов в виде малорастворимых соединений. Для Pd(II) характерно образование комплексов типа  $(R_4N)[PdCl_4]$ , транс- $[Pd(R_3N)_2Cl_2]$ , цис- $[(R_2S)_2PdCl_2]$ , для Ir(IV), Pt(II) и Pt(IV) - ониевых соединений.
  9. Изучены сорбционные свойства новых углеродных волокнистых сорбентов УВС-М по отношению к хлорокомплексам Pd(II), Pt(II) и Pt(IV) и Au(III). Установлено, что волокно УВС-М отличается от других углеродных сорбентов высокими емкостными характеристиками ( $CE_{Pd}=1.0$ ,  $CE_{Au}=2.1$  ммоль  $г^{-1}$ ). В процессе сорбции Au(III) восстанавливается до металла, в случае Pd(II) и Pt(II) наряду с металлами в волокне обнаруживаются аквахлорокомплексы Pd(II) и Pt(II). При извлечении сульфатоккомплексов Pd(II) из серноокислых сред наблюдается количественное восстановление Pd(II) до Pd(0).

*Результаты исследований опубликованы в нижеследующих  
статьях:*

1. Симанова С.А., Молодкина Г.Н., Коновалов Л.В., Бурмистрова Н.М., Лысенко А.А., Щукарев А.В. Комплексообразование палладия при сорбции сополимером полиакрилонитрильного волокна с поли-2-метил-5-винилпиридином (ПАН-МВП) // *Журн. прикл. хим.* 1990 Т. 63. Вып. 7. С. 1464–1470.
2. Симанова С.А., Тевлина А.С., Скрипченко Н.И., Ан И.В., Бурмистрова Н.М., Коновалов Л.В. Взаимодействие хлорокомплексов платиновых металлов с водорастворимыми N, S-содержащими электролитами. *Журн. прикл. хим.* 1992. Т. 65. Вып. 2. С. 298–305.
3. Симанова С.А., Тевлина А.С., Бажанова И.С., Бурмистрова Н.М., Коновалов Л.В. Комплексообразование палладия при сорбции высоконабухающими сорбентами с гетероциклическими атомами азота. // *Журн. неорг. хим.* 1994. Т. 39. N 1. С. 121–126.
4. Симанова С.А., Беляев А.Н., Коновалов Л.В., Бурмистрова Н.М., Лысенко А.А. Комплексообразование платины(II) с поли-2-метил-5-винилпиридиновыми группами при сорбции из хлоридных растворов. // *Журн. общей хим.* 1994 Т. 64. Вып. 10. С. 1585–1589.
5. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Казакевич Ю.Е., Коновалов Л.В., Заморова И.Н. Сорбционное извлечение хлорокомплексов палладия(II) новыми азот-, азотсеросодержащими волокнами типа ГЛИПАН // *Журн. прикл. хим.* 1996. Т. 69. Вып. 5. С. 772-777.
6. Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В., Асташкина О.В. Сорбционное извлечение золота из растворов хлорокомплексов новым углеродным сорбентом. // *Журн. прикл. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 1. С. 50–54.
7. Симанова С.А., Лысенко А.А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В. Особенности сорбционного извлечения палладия из растворов хлоро- и сульфатокомплексов новым углеродным волокном // *Журн. прикл. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 3. С. 375–380.
8. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Бажанова И.С., Тевлина А.С., Коновалов Л.В. Комплексообразование платины, иридия и осмия при сорбции высоконабухающими сорбентами с гетероциклическими атомами азота. // *Журн. прикл. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 4. С. 573–579.
9. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Щукарев А.В., Коновалов Л.В. Сорбционное извлечение палладия (II) азотсодержащим волокни-

- стым сорбентом из серноокислых растворов // *Журн. прик. хим.* 1998. Т. 71. Вып. 12. С. 1986-1990.
10. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Лысенко А.А., Щукарев А.В., Князьков О.В., Кузнецова Т.В. Сорбционное извлечение платины (II) и платины(IV) из растворов хлорокомплексов новым углеродным волокном. // *Журн. прикл. хим.* 1999. Т. 72. Вып. 10. С. 1630–1634.
11. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Коновалов Л.В., Щукарев А.В., Портнов Г.Н. Комплексообразование палладия при сорбции из серноокислых растворов сополимером полиакрилонитрильного волокна с поли-2-метил-5-винилпиридином. // *Журн. прик. хим.* 2000. Т. 73. Вып. 8. С. 1276–1280.
12. Симанова С.А., Бурмистрова Н.М., Панина Н.С., Щукарев А.В. Коновалов Л.В. Комплексообразование палладия(II) в процессе сорбции его хлоро- и сульфатоккомплексов волокнистым сорбентом на основе полиакрилонитрила, модифицированного тиосемикарбазидом // *Журн. прик. хим.* 2000. Т. 73. Вып. 11. С. 1813–1818.