

Российская академия наук  
Научный совет по неорганической химии РАН  
Научный совет по химической технологии РАН  
Научный совет по аналитической химии РАН  
Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН  
Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН  
Российское химическое общество имени Д.И. Менделеева  
АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»  
Федеральное агентство научных организаций  
Российский фонд фундаментальных исследований

**XXI МЕЖДУНАРОДНАЯ  
ЧЕРНЯЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
ПО ХИМИИ, АНАЛИТИКЕ И ТЕХНОЛОГИИ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

**К 100-ЛЕТИЮ  
АО «ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД  
ПО ОБРАБОТКЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»**

**14 – 18 ноября 2016 г.**

**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

**Екатеринбург, 2016**

Сборник тезисов докладов XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Ответственный за выпуск д.х.н. Л.М. Левченко. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2016, 180 с.

XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов приурочена к 100-летию АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» и проводится при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (ФАНО России), Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), АО «Екатеринбургского завода по обработке цветных металлов».

В сборнике тезисов докладов, отражены достижения теоретических и экспериментальных исследований в области химии платиновых металлов и золота. Представлены результаты исследований в области химии координационных соединений платиновых металлов, их реакционной способности, процессов комплексообразования в различных средах, гетерогенных экстракционных и сорбционных систем, а также вопросы аналитической химии, технологии и применения благородных металлов. Особое внимание уделено проблемам переработки минерального и вторичного сырья, развитию и совершенствованию технологических способов аффинажа платиновых металлов, получению новых перспективных сплавов и материалов на их основе.

Материалы конференции опубликованы в сборнике тезисов докладов. Представлены тезисы пленарных докладчиков, а также секции: 1. «Химия соединений платиновых металлов и золота»; 2. «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»; 3. «Технология переработки сырья, производства платиновых металлов и золота, а также применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях».

Сборник тезисов предназначен для работников научных и образовательных учреждений, специалистов в области технологии платиновых металлов и их анализа, аспирантов, магистрантов и студентов химических специальностей.

## СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)  
<http://fano.gov.ru>



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



АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»  
<http://www.ez-ocm.ru>



## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

**Федин В.П.**, чл.-к. РАН (ИНХ СО РАН) – Председатель  
**Золотов Ю.А.**, академик РАН (ИОНХ РАН) – Сопредседатель  
**Холькин А.И.**, академик РАН (ИОНХ РАН) – Сопредседатель  
**Кузнецов Н.Т.**, академик РАН (ИОНХ РАН) – Сопредседатель  
**Коренев С.В.**, д.х.н. (ИНХ СО РАН) – Заместитель председателя  
**Богданов В.И.**, к.т.н. (Директор по производству АО «ЕЗ ОЦМ»)  
**Боровков Д.А.** (Генеральный директор АО «ЕЗ ОЦМ»)  
**Буслаева Т.М.**, д.х.н. (Московский технологический университет)  
**Бухтияров В.И.**, чл.-к. РАН (ИК СО РАН)  
**Васекин В.В.**, к.х.н. (ОАО «НПК Суперметалл»)  
**Гельфонд Н.В.**, д.х.н. (ИНХ СО РАН)  
**Гроховский С.В.** (Генеральный директор ООО «ЕЗ ОЦМ Инжиниринг»)  
**Еременко И.Л.**, академик РАН (ИОНХ РАН)  
**Житенко Л.П.**, к.х.н. (Гохран РФ)  
**Карпов Ю.А.**, чл.-к. РАН (ИОНХ РАН)  
**Кукушкин В.Ю.**, чл.-к. РАН (СПбГУ)  
**Моисеев И.И.**, академик РАН (ИОНХ РАН)  
**Новоторцев В.М.**, академик РАН (ИОНХ РАН)  
**Сапрыкин А.И.**, д.т.н. (ИНХ СО РАН)  
**Сидоров А.А.**, д.х.н. (ИОНХ РАН)

## РАБОЧАЯ ГРУППА ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

**Горобинский М.О.**, к.ф.н. (АО «ЕЗ ОЦМ») – Руководитель рабочей группы  
**Филипёнок А.Н.** (АО «ЕЗ ОЦМ») – секретарь по организационным вопросам

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

**Федин В.П.**, чл.-к. РАН – Председатель конференции  
**Левченко Л.М.**, д.х.н. – Ученый секретарь  
**Коренев С.В.**, д.х.н. – Председатель секции 1: «Химия соединений платиновых металлов и золота»  
**Карпов Ю.А.**, чл.-к. РАН – Председатель секции 2: «Аналитическая химия платиновых металлов и золота»  
**Бухтияров В.И.**, чл.-к. РАН – Председатель секции 3: «Технология переработки сырья, производства платиновых металлов и золота, а также применение платиновых металлов и золота в катализе и других областях»

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



От имени оргкомитета конференции рад приветствовать всех Вас на Уральской земле.

История Черняевских конференций показывает, что они неразрывно связаны с промышленностью добычи, переработки и применения платиновых металлов и золота. Одним из лидеров в этой области является АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов». Это старейшее предприятие российской отрасли драгоценных металлов, на котором закладывались основы отечественного аффинажного производства, в 2016 году ему исполняется 100 лет.

В силу этого, XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, которая будет проходить с 14 по 18 ноября 2016 года в г. Верхняя Пышма и приурочена к 100-летию АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»

Химия благородных металлов – одно из наиболее динамично развивающихся направлений современной неорганической и физической химии, химии координационных и металлоорганических соединений, и дальнейшие пути развития этих областей знания (на самое ближайшее будущее) не могут быть определены без анализа полученных результатов и их обсуждений в рамках Международной конференции.

XXI Черняевская конференция собирает широкий круг специалистов в области химии, анализа, технологии и применения платиновых металлов. Без преувеличения можно сказать, что она является событием для всех платинистов России, стран ближнего и дальнего зарубежья.

Чрезвычайно важно отметить органичное сочетание фундаментальных результатов, полученных при исследовании платиновых металлов и золота, с их практическим использованием в многоцелевых технологических процессах.

Очевидно, что XXI век будет веком новых функциональных материалов. Поэтому химия, анализ и технология платиновых металлов, сплавов и материалов на их основе для медицины, микроэлектроники, топливно-энергетического и машиностроительного комплексов последующего поколения станут определяющими факторами в развитии России.

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.

Оргкомитет конференции с благодарностью отмечает спонсорскую помощь ФАНО, РФФИ, что несомненно свидетельствует о вкладе докладываемых работ в решение фундаментальных проблем химии благородных металлов. О важности нашей конференции для промышленности России говорит проведение конференции на базе завода АО «ЕЗ ОЦМ». Всем им оргкомитет благодарен и выражает надежду, что новые контакты представителей предприятия 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 XXI Международной Черняевской конференции  
по химии, аналитике и технологии платиновых металлов,  
чл.-к. РАН, профессор В.П. Федин*

## 100 ЛЕТ ИНДУСТРИИ ДРАГМЕТАЛЛОВ В РОССИИ

**Богданов В.И.**

*АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия*  
v.bogdanov@ezocm.ru



Сам факт рождения аффинажного завода в Екатеринбурге в 1916 году поставил точку на вывозе уральской сырой платины за границу и явился началом славного пути развития драгметалльной промышленности в России. Под руководством Н.Н. Барабошкина, выдающегося ученого, изобретателя и талантливый организатора, создана технология получения всех металлов платиновой группы.

Прибытие на Урал завода «Платина-Прибор» в 1941 году, перевод аффинажа в Красноярск, перепрофилирование в сторону металлообработки и, особенно, выполнение первых «спецзаказов» в 40-е годы XX века, отмечены исторически важными событиями, востребованными

временем и развитием техники. Завод в промышленном масштабе осваивает выпуск проволоки, катализаторных сеток, контактов, лабораторной посуды и другой продукции. Способ плавки в индукционном токе поднял завод на принципиально новый технический уровень. Одновременно приобретаются самые современные на то время ткацкие станки, прокатный стан, штамповочный автомат и волочильные машины.

Динамичный рост завода продолжается и в 50–60-е годы XX века. Внедрение спектрального анализа существенно сокращает время на аттестацию готовой продукции. Непрерывно ведутся научно-исследовательские работы. Завод занимает лидирующие отраслевые позиции в разработке новых материалов и сплавов, исследовании их свойств, совершенствовании технологических процессов и оборудования. Важно отметить статус завода как отраслевой организации по стандартизации благородных металлов, сплавов и изделий из них.

В последующие десятилетия завод закрепляет свои успехи, разработки новаторских технологий и изделий выходят на принципиально новый уровень. С освоением трубопроточного гидравлического пресса горячего прессования усилием 630 тонн получена возможность производства цельнотянутых бесшовных труб различного диаметра. Прокатный стан рулонного проката позволил выпускать ленту из серебра и серебрено-палладиевого сплава, гидростат высокого давления – тигли для плавки платиновых металлов и сплавов высокого качества.

Разработана технология производства дисперсно-упрочнённых материалов, применение которых при изготовлении СП устройств значительно увеличило их ресурс работы. Внедрены технологии изготовления биметаллических материалов методом взрыва, термоэлектродной проволоки волокнистой структуры. Большое развитие получили научно-исследовательские работы по контактными и резистивным материалам повышенной износостойкости, применяемым в приборостроении.

Широкое развитие получило направление производства тонкодисперсных порошков металлов платиновой группы для электронной промышленности и каталитической химии. Разработана уникальная технология аффинажа шлиховой платины с пирометаллургической обработкой в голове процесса. Внедрены процессы получения изделий методом гальванопластики, а также рафинирования вторичных металлов и сплавов в расплавах солей, что значительно улучшило качество готовой продукции. Внедрение электронно-лучевого переплава улучшило эксплуатационные свойства получаемых изделий, в частности, иридиевых тиглей, и позволило производить проволоку тонких диаметров из иридия.

Разворачивается новое направление – производство ювелирных изделий и камнеобрабатывающее производство.

Завод становится многопрофильным предприятием – от переработки сырья до выпуска наукоёмкой продукции, востребованной во всех отраслях народного хозяйства. Руководители и специалисты участвуют в конференциях и совещаниях как в России, так и на международном уровне, что подтверждает мировое признание. Проведение научно-технических конференций, в том числе и Черняевских, издание регулярных сборников трудов концентрирует лучшие отраслевые знания и опыт в производстве драгметаллов.

За этот период развития завода инженерами и специалистами защищено 19 кандидатских диссертаций, получено более 100 авторских свидетельств на изобретения.

К началу XXI века заводу критически не хватает жизненного пространства. Рыночные тенденции, стратегия развития предприятия требуют увеличения производственных площадей. Выбор решился в пользу Уральского завода химических реактивов в Верхней Пышме – городе-спутнике Екатеринбурга, в одном из корпусов которого разворачивается аффинажное производство, а уже в 2008 году сюда переезжает и весь завод.

Сегодня завод не только восстановил все основные технологические схемы производства продукции, но и проводит техническое перевооружение, начинает возрождать лучшие традиции предприятия. Разработана и принята программа стратегического развития предприятия до 2020 года, она предполагает модернизацию производства, оснащение его современным оборудованием для надежного удержания позиций на высококонкурентном рынке драгметаллов.

Приоритетными направлениями становятся проведение научно-исследовательских работ по созданию новых продуктов и технологий. Для эффективного решения этих задач в марте 2012 года создается дочерняя компания «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ». В этом же году компания становится резидентом Фонда «Сколково».

Среди долгосрочных проектов – создание индустриального парка, включающего в себя единый производственный цикл от переработки любого сырья, до аффинажа и выпуска готовой продукции из драгметаллов.

Особое внимание уделяется переработке техногенных источников драгоценных металлов с содержанием от 100 г/т (промышленные катализаторы, автокатализаторы, отходы добывающих и перерабатывающих предприятий, минеральное сырье, электронный лом). Завод продолжает разрабатывать новые виды продукции, отвечающие современным требованиям. Выход на международный рынок отмечается продажей как готовой продукции, так и нового уникального технологического оборудования, созданного силами специалистов предприятия.

За последние 2–3 года сделан решительный шаг вперед по созданию своей производственной базы комплексов по приемке и опробованию, пирометаллургической переработке бедного сырья, первичной разделке и опробованию отработанных автомобильных катализаторов, аффинажу спутников (Rh, Ir). Созданная современная лаборатория пробирного анализа, не имеющая аналогов в России, обеспечивает производство достоверными результатами анализа.

Синергия векового опыта в драгметалльной отрасли, подкреплённая применением лучших мировых стандартов и оборудования, позволят нам уверенно двигаться в новом столетии.



## **ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ**



## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**Т.М. Буслаева<sup>1</sup>, Г.В. Эрлих<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Московский технологический университет,*

*Институт тонких химических технологий, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

*химический факультет, Москва, Россия*

*buslaevatm@mail.ru*

Сорбция давно и хорошо известна как метод разделения и концентрирования веществ. Она отличается высокой технологичностью и не требует сложного аппаратного оформления.

Для решения конкретных задач извлечения и разделения ионов платиновых металлов существует огромный выбор сорбентов, различающихся химической природой матрицы и функциональных групп, структурными характеристиками, сорбционной емкостью и зернением, причем на рынке появляются все новые сорбенты и, соответственно, не иссякает поток исследований по их синтезу и практическому использованию. Однако большая часть известных сорбентов может быть рекомендована только для химического анализа, когда определение целевого микрокомпонента осуществляют непосредственно в фазе сорбента или в растворе после десорбции сильным комплексообразующим элюентом типа тиомочевины. Число сорбентов, пригодных для технологического использования, по-прежнему невелико.

В докладе обобщены литературные данные по применению сорбционных процессов для выделения металлов платиновой группы из растворов различного состава, преимущественно хлоридных, на органических полимерных сорбентах (ионообменных и комплексообразующих), на модифицированных кремнеземах, на гибридных сорбентах, которые представляют собой органические полимеры, нанесенные на минеральный носитель, на гелевых сорбентах, сорбентах с молекулярными отпечатками и сорбентах, действующих по механизму молекулярного распознавания. Показано, что хорошие перспективы для технологических целей имеют химически модифицированные кремнеземы (ХМК), не набухающие в водных и органических средах и характеризующиеся высокой скоростью сорбции и десорбции. Подчеркнута роль молекулярного дизайна реагентов и сорбентов для селективного и эффективного выделения платиновых металлов из технологических растворов. Особое внимание уделено проблеме десорбции ионов платиновых металлов, как определяющей стадии технологического процесса, и переработке полученных концентратов.

**СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ ДУГОВАЯ  
АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ  
И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ**

**И.Е. Васильева<sup>1</sup>, Е.В. Шабанова<sup>1</sup>, Е.М. Горячева<sup>2</sup>, О.Т. Соцкая<sup>2</sup>,  
В.А. Лабусов<sup>3,4,5</sup>, О.А. Неклюдов<sup>3,4</sup>, А.А. Дзюба<sup>3,4,5</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*

<sup>2</sup>*Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило  
ДВО РАН, Магадан, Россия*

<sup>3</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>4</sup>*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия*

<sup>5</sup>*Новосибирский государственный технический университет  
vasira@igc.irk.ru*

Геохимические исследования по изучению благороднометалльного оруденения и технологические разработки по извлечению благородных металлов (БМ) из руд предусматривают оценку в геологических пробах: валовых содержаний БМ; фазового состава и размеров частиц, содержащих БМ; описание общего количества частиц-носителей БМ и их распределения по размерам. Для этого используют комплекс методов анализа с предварительным гравитационным концентрированием минералов-носителей БМ или химическим концентрированием БМ из расплавов и/или растворов. Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектromетрии (САЭС) с дуговым разрядом позволяет непосредственно в порошках геологических и технологических проб оценить требуемые характеристики одновременно. Разработанные технологии метода САЭС реализованы на спектральных комплексах с высокоскоростными фотодиодными линейками [1, 2]. Изучены стандартные образцы и пробы месторождений Сухой Лог, Павлик, Ветренское, Дегдекан, Наталкинское (Россия). Результаты определения валовых содержаний БМ методом САЭС сопоставлены с аттестованными характеристиками, данными АЭА и МС-ИСП; размеры и состав минералов-носителей БМ, оцененные методом САЭС, – с данными автоматизированной минералогии в вариантах аппаратно-программных комплексов: ImSca 2.4 (электронный микроскоп Hitachi S-570 с CCD-детектором, Shimadzu) [3], QEMSCAN (электронный микроскоп EVO-50, FEI, с четырьмя ЭДС спектрометрами AXS XFlash, Bruker) [4].

[1] Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.

[2] Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-II. С. 108-114.

[3] Кнауф В.В. NATI Research. URL: <http://www.natires.com>.

[4] Соцкая О.Т., Горячева Е.М. В сб. статей VIII семинара по технологической минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. С. 164-167.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ

**Н.В. Воробьев-Десятовский, Р.И. Ибрагимова, С.А. Кубышкин**  
*АО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия*  
desatovs@polymetal.ru

Цианирование, как метод извлечения золота и серебра из руд и концентратов, применяется в промышленности уже более 100 лет. В основе переведения металлического золота в раствор лежит высокая термодинамическая устойчивость образующегося при окислении Au кислородом воздуха в присутствии ионов  $\text{CN}^-$  аниона  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  ( $\lg\beta_2 = 39.3$ ). Однако цианидные комплексы МПП также характеризуются высокой стабильностью. Так, величины  $\lg\beta_4$  для  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  составляют, соответственно, 62.3 и 78. Таким образом, Pd и Pt могут растворяться на воздухе в водных растворах NaCN. При цианировании пульп материалов, содержащих Pd и Pt, в обычных условиях металлический палладий переходит в раствор на 60–95 %, а платина только на 15–25 %. В более жестких условиях можно добиться растворения обоих металлов не менее, чем на 90–95 %. В раствор, помимо ионов  $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , из руд и концентратов переходят также анионы  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$  и цианидные комплексы других элементов. В докладе рассмотрено выделение соединений благородных металлов из цианидных растворов и пульп с помощью адсорбции на активированных углях (АУ). Рассмотрено состояние адсорбированных комплексов платины, палладия, золота и меди на поверхности АУ по данным РФЭС, ИК-Фурье, ЭПР. Обсуждаются методы очистки адсорбированных цианидных комплексов Au, Pt и Pd от примесей цианидных соединений цветных металлов до проведения десорбции и после нее. Описаны результаты элюирования цианидных соединений платины(II) и палладия(II) из АУ и режимы ведения процесса. Особое внимание уделено регенерации NaCN и выделению попутных примесей цветных металлов для их дальнейшей переработки.

## НАНОСПЛАВЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИЛОЖЕНИЯ

**С.В. Корнев<sup>1,2</sup>, Ю.В. Шубин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
korenev@niic.nsc.ru*

Полиметаллические частицы (наносплавы, nanoalloys), их ансамбли вызывают растущий объем исследований, как с целью решения фундаментальных проблем физики и химии наноразмерных систем, так и в связи с возможностями их практического использования в современных технологиях: катализ, магнитных устройства и оптических преобразователи, биосенсоры, медицинская диагностика и терапия и др.

В докладе освещается оригинальный синтетический подход к получению наносплавов, базирующийся на термолизе многокомпонентных соединений-предшественников. В качестве предшественников используются двойные комплексные соли (ДКС) описываемые общей формулой  $[M'L'_n]_x[M''L''_m]_yX_z$ , где  $M'$  и  $M''$  – ионы благородных металлов,  $L'$  и  $L''$  – лиганды. ДКС и твердые растворы на их основе чрезвычайно удобны для синтеза наносплавов. Синтез таких предшественников сравнительно прост, а приготовление наносплава проводится в одну стадию, состоящую в нагревании образца по заданной программе в восстановительной ( $H_2$ ), либо в инертной атмосфере. В качестве лигандов используются  $NH_3$ ,  $En$ ,  $Cl^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NO_2^-$ , поэтому помимо металлов продуктами термолиза таких предшественников являются газы  $N_2$ ,  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , которые легко удаляются из реакционной среды. Изначально близкое расположение ионов различных металлов в кристаллической решетке предшественника и сравнительно низкие (100–300 °C) температуры их термолиза позволяют получать наноразмерных биметаллических металлических и металлсодержащих системы, которые недоступны при использовании традиционных методов.

Представлены различные способы получения полиметаллических материалов (порошки, нанесенные катализаторы и т.д.) с использованием ДКС и их твердых растворов, позволяющих плавно варьировать соотношение компонентов. Приведены наиболее интересные примеры полученных металлических и металлсодержащих материалов, обладающих различными функциональными свойствами.

# БИОЛОГИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ Ir-, Pt-СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СОЗДАНИИ ИЗДЕЛИЙ И УСТРОЙСТВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Н.Б. Морозова**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
[mor@niic.nsc.ru](mailto:mor@niic.nsc.ru)

Метод химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) использован для нанесения биологически совместимых Ir-, Pt-содержащих покрытий с заданными электрофизиологическими свойствами на материалы, применяемые при создании имплантируемых медицинских изделий и устройств. Ранее показана эффективность применения фрактальных покрытий из металлов платиновой группы с высокой емкостью на полюсных наконечниках (катодах и анодах) эндокардиальных электродов за счет высокой отдачи электрического заряда и снижения вольтового порога стимуляции миокарда. Выбранный МОСVD метод формирования покрытий позволяет прецизионно контролировать процесс осаждения и получать слои необходимого состава и микроструктуры с развитой поверхностью.

В качестве МОСVD прекурсоров использовали бета-дикетонатные гомо- и гетеролигандные комплексы Ir(I, III), Pt(II), (IV) с циклооктадиеновыми и карбонильными лигандами, для которых разработаны методы синтеза, выделения и очистки, для ряда соединений методом РСА определены кристаллохимические характеристики. Методами комплексного термического анализа, ДСК, тензиметрии, низкотемпературной калориметрии, высокотемпературной масс-спектрометрии проведено изучение термодинамических свойств прекурсоров; установлены термодинамические параметры процессов парообразования, температурные интервалы разложения паров на нагретой поверхности и др. характеристики, что позволило определить параметры МОСVD экспериментов.

Разработаны МОСVD процессы осаждения Ir-, Pt-содержащих покрытий на модельные объекты, а также на образцы катодов и анодов. Комплексом физико-химических методов (РФЭС, СЭМ/ЭДС, РФА, АСМ) исследованы состав, структура, морфологические особенности образцов покрытий, установлены зависимости этих характеристик от параметров осаждения.

Электрофизические и коррозионные параметры образцов катодов и анодов с покрытиями из благородных металлов изучали методами циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии, измерения импеданса и потенциометрии. Результаты интерпретированы с учетом использованного прекурсора и параметров МОСVD экспериментов. Показано, что варьирование режимов осаждения позволяет получать покрытия в широком диапазоне значений емкости, импеданса и коррозионных характеристик. Для Pt-содержащих покрытий установлена линейная корреляционная зависимость между величиной удельной емкости и фактором шероховатости. Проведена проверка биосовместимости полученных покрытий в физиологическом растворе Рингера-Локка. Результаты показали перспективность использования МОСVD технологии для формирования Ir-, Pt-содержащих покрытий в качестве материалов на полюсных наконечниках электродов для кардиостимуляции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 года, универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).*

## СОРБЕНТЫ И ЭКСТРАГЕНТЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРА-АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.И. Муринов

Уфимский Институт химии РАН, Уфа, Россия

murinov@anrb.ru

Техногенные месторождения представляют собой новый источник минерального сырья, образованный промышленными отходами. Эти месторождения характеризуются сложным минеральным составом и могут служить крупным потенциальным источником разнообразных полезных компонентов, в частности редкоземельных, цветных, черных и благородных металлов. Суммарное содержание полезных компонентов в техногенных месторождениях, накопленных за последние десятилетия, сопоставимо, а иногда и превышает их количество в добываемых рудах.

В связи с расширяющимся вовлечением в производство бедных полиметаллических руд и техногенных отходов актуальна разработка эффективных гидрометаллургических методов переработки бедного по целевым металлам и сложного по составу сырья. Для получения чистых целевых компонентов из растворов выщелачивания техногенного сырья наиболее перспективны методы сорбции и жидкостной экстракции с применением дешевых, доступных, селективных и высокоэффективных реагентов. Промышленные экстрагенты и сорбенты не обеспечивают достаточно селективного выделения целевых металлов из сложных растворов. Синтезируемые в УФИХ РАН из доступного сырья и относительно простыми методами синтеза сера-, азот- и сера-азотсодержащие соединения зарекомендовали себя как высокоэффективные и селективные сорбенты и экстрагенты, которые могут быть использованы в технологии переработки техногенного сырья.

В докладе представлены результаты многолетней работы коллектива авторов и обобщены литературные данные по поиску и синтезу высокоэффективных и селективных сорбентов и экстрагентов благородных металлов. Полученные результаты позволили предложить принципиальные схемы концентрирования и разделения солей металлов из солянокислых и азотнокислых растворов и решить ряд технологических задач по выделению и разделению благородных металлов в аффинажном производстве, утилизации радиоактивных отходов. Нами апробирована принципиальная технологическая схема экстракционной переработки раствора, моделирующего состав производственного раствора «мягкого» гидратного кека и содержащего Pt(IV) – 0.0066 М, Pd(II) – 0.488 М, Rh(III) – 0.156 М, Ir(III, IV) – 0.0044 М, Fe(III) – 0.661 М, Cu(II) – 0.145 М, HCl – 4.1 М, 50 г/л NaCl, при использовании как промышленных, так и синтезированных нами сорбентов и экстрагентов, что позволило получить прекурсоры Pd(II), Pt(IV), Ir(III), Rh(III). Достоинствами схемы являются применение эффективных, доступных и недорогих сорбентов, экстрагентов и реэкстрагентов для получения прекурсоров индивидуальных платиновых металлов без заметных потерь целевого компонента и с высокой степенью очистки от сопутствующих металлов, значительное сокращение числа технологических операций, расхода реагентов и объемов промывных растворов, присутствующих классическим осадительным методом разделения и очистки платиновых металлов. Из получаемых по экстракционной схеме реэкстрактов – прекурсоров платиновых металлов можно легко выделить индивидуальные аффинированные металлы или их соли по действующей в аффинажном производстве технологии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 6 ОХНМ РАН.*

# СОЗДАНИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ И ИНФОРМАЦИОННОГО ПРОСТРАНСТВА ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**В.Н. Пичков<sup>1</sup>, В.И. Богданов<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>*АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия*

Рассмотрены этапы становления и развития науки, производства и применения платиновых металлов с 20-х годов 20 века по настоящее время: химия платиновых металлов, анализ, аффинаж, технология материаловедение, потребление и организации и развития уникальных совещаний по химии, анализу, технологии, материалов на основе благородных металлов с первого совещания в 1943 году на Свердловском заводе. Регулярное проведение совещаний в течение более 70 лет обеспечило исключительную возможность всем платинистам страны: ученым, инженерам, мастерам производства общения и решения всех насущных задач науки и практики.

Приведены личные впечатления одного из авторов – участника всех Совещаний с 1963 года.

## НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОИСКОВ И ДОБЫЧИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова**  
*НВП «ГЕОТЕХВИМС», Наро-Фоминск, Россия*  
pleskachl@yandex.ru

Для расширения поисков и разведки месторождений благородных металлов в Сибири и на Дальнем Востоке в 80-е годы Мингео СССР стимулировало работы по созданию компактных полевых анализаторов, не уступающих по представительности пробирному анализу. Тогда перед нами была поставлена задача разработать методику кислотного разложения любых горных пород для быстрого извлечения драгметаллов из навески 50 г. Впервые наша методика ультразвукового (УЗ) разложения минсырья была испытана в 1988 году на Камчатке и позволила, благодаря определению золота в поле, сократить объем горных работ на 50 %, сосредоточив все работы на одном участке из восьми. Для массового анализа геологических и технологических проб в лабораториях были разработаны методика атомно-абсорбционного анализа и автоматическое УЗ устройство, которые обеспечивали определение золота из навески 50 г с производительностью 30 проб/час.

Однако для оперативного контроля процесса обогащения руд УЗ разложение не могло быть использовано из-за необходимости прокалывать пробу 2,5–3 часа, чтобы удалить органику. Прямое введение порошковой пробы в пламя решило эту проблему. При этом органика и сульфиды сгорают, высвобождая атомы благородных металлов, концентрацию которых в пламени непрерывно фиксирует спектрометр «Квант-2». Сжигание навески 25 г длится 150–200 сек, после чего прибор выдает результат цифрового измерения суммарного аналитического сигнала. Производственные испытания подтвердили высокую точность (СКО 1–3 % для 0,1–1 г/т), чувствительность и производительность (до 60 проб/час с навесками до 2 г). Себестоимость анализа оказалась в 10 раз ниже стоимости атомно-абсорбционного метода с кислотным разложением и в 50 раз дешевле пробирного.

Впервые появилась возможность оперативно отслеживать ход процесса бактериального выщелачивания по содержанию золота, а не по косвенным технологическим параметрам. Это поможет оптимизировать процесс и уменьшить потери золота. Сейчас, например, при содержании в руде 10–12 г/т в хвостах остается 1,5–2 г/т Au. Контроль по золоту каждые 2 часа позволит снизить потери до 0,3–0,5 г/т Au.

Прямой ввод порошковых проб в пламя обеспечивает надежное и точное определение платиновых металлов как в полевых условиях, так и в фабричных, что дает возможность ускорить их поиск и повысить рентабельность добычи.

## КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ

М.Н. Соколов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

caesar@niic.nsc.ru

Полиоксометаллаты (ПОМ) представляют собой полиядерные комплексы, структурной основой которых являются атомы переходных металлов (Mo, W, V, Nb, Ta) в высшей степени окисления, связанные через мостиковые атомы кислорода. Характерным свойством ПОМ является способность выступать в роли полидентатных лигандов, координируя атомы различных металлов. Среди особенно интересных комплексов такого типа можно выделить группу комплексов ПОМ с благородными металлами, которые, несмотря на малую изученность, представляют особый интерес в первую очередь благодаря их каталитической активности. Комплексы ПОМ с благородными металлами демонстрируют в высшей степени привлекательные и подчас уникальные свойства, и их изучение дает новую информацию о химических свойствах благородных металлов, которые проявляют себя в комплексах с ПОМ подчас с неожиданных сторон. Комплексы в отличие от молибдатов и вольфраматов, комплексы полиниобатов и политанталатов с благородными металлами практически не изучены.

В докладе будут рассмотрены следующие вопросы:

1. Иридий и осмий в кислородном окружении при координации к ПОМ – подходы к синтезу, стабилизация необычных степеней окисления, трансформация координированных лигандов.
2. Ниобатные и танталатные комплексы благородных металлов – рутения, родия, иридия, платины.
3. Полиосматы. Новый 30-ядерный оксокомплекс Os(VI).

*Работа поддержана грантом РФФИ 14-13-00645.*

1. Adonin S.A., Izarova N.V., Besson C., Abramov P.A., Santiago-Schuebel B., Koegerler P., Fedin V.P., Sokolov M.N. Chem. Commun. – **2015** – V. 51 – P. 1222-1225.

2. Abramov P.A., Vicent C., Kompankov N.B., Gushchin A.L. Chem. Commun. – **2015** – V. 51 – P. 4021-4023.

3. Abramov P.A., Vicent C., Kompankov N.B., Gushchin A.L., Sokolov M.N. Eur. J. Inorg. Chem. **2016**. – P. 154-160.

# **ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОИМИДЖИНГЕ; СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**С.П. Туник**

*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт химии, Санкт-Петербург, Россия*

Комплексы платиновых металлов, обладающие люминесцентными свойствами, находят широкое применение в разнообразных современных технологиях, таких как светоизлучающие диоды, фотовольтаика, нелинейная оптика и многие другие. Среди прочих направлений их использования все большее внимание, как в академических, так и в прикладных исследованиях, уделяется применению люминесцентных комплексов в биоимиджинге. По крайней мере, в нескольких отношениях эти соединения обеспечивают существенные преимущества по сравнению с традиционно применяемыми в биологии и медицине органическими люминофорами. Прежде всего, это значительные по величине Стоксовские сдвиги эмиссии и времена жизни возбужденных состояний в диапазоне микро- и миллисекунд, которые позволяют избавиться от паразитной фоновой эмиссии исследуемых образцов и увеличить чувствительность и точность метода за счет применения современных подходов спектрального или временного разрешения. Необходимо также отметить легкость тонкой настройки физико-химических и спектральных характеристик координационных люминофоров, выполняемых путем модификации лигандного окружения и большую стойкость этих соединений к «фотобликингу», что существенно расширяет возможности их применения. В последнее время особое внимание привлекают такие специальные характеристики комплексов как их способность к двухквантовому возбуждению люминесценции в окне прозрачности биологических тканей и возможность демонстрировать двойную эмиссию (фосфоресценцию и флуоресценцию). Эти свойства открывают уникальные возможности использования люминесцентных комплексов не только для создания более дифференцированной карты исследуемого образца, но и, например, для определения распределения концентрации кислорода в живых клетках в масштабе реального времени.

В предлагаемой лекции будет рассмотрено современное состояние в области направленного синтеза люминесцентных комплексов переходных металлов, их использования в биоимиджинге и развитии новых подходов к применению металлоорганических люминофоров в биологических и медицинских исследованиях, в том числе и на примере исследований, выполняемых в лаборатории автора.

## PLATINUM GROUP METALS AND ALLOYS UNDER HIGH-PRESSURE

**K.V. Yusenko**

*College of Engineering, Swansea University, Bay Campus SA1 8EN, UK*  
k.yusenko@swansea.ac.uk

Platinum group metals and Re are known as ultra-hard materials with high mechanical, chemical and thermal stability. PGM have extremely high densities and low compressibility (some believe comparable with diamond). Phase stabilities of pure platinum group metals, Au and Re have been intensively investigated under high-pressure up to 304 for Pt, 50 for Rh, 56 for Ru, 77 for Pd, 640 for Re and 750 GPa for Os. All metals seem to be quite incompressible. Elemental Ir been investigated up to 65 GPa shows the 14-layered *hcp*-based superstructure above 59 GPa. Surprisingly, gold forms *hcp* structure above 240 GPa. The corresponding equations of state for all PGM and Re are known in detail and the pure metals (except Ir and Au) show no high-pressure high-temperature transformations. Pure Os been investigated up to 750 GPa shows anomalies in cell parameters ratio at 150 GPa and 440 GPa which has been interpreted as topological change of the Fermi surface for valence electrons.

In comparison with pure metals, multicomponent platinum group alloys under high-pressure were barely investigated. In the present report, available experimental data for platinum group alloys under high-pressure were critically reviewed and analysed. Experimental information about high-pressure response of platinum group alloys is fragmented and should be improved using experimental and theoretical approaches. Nevertheless, natural multicomponent Ir—Os—Ru phases formed under high-pressure and metastable under ambient conditions are well known as rare, inert and densest iridosmine minerals associated with crystal rocks. The analysis of the morphology and structure of natural specimens opens the mechanism of their formation, which includes relatively fast formation of solid particles from the melt at high-pressure in the Earth's mantle which results in the non-equilibrium character of the natural samples in comparison with known equilibrium phase diagrams. Osmium-rich phases are particularly important due to the significance of Os as a model of iron in the Earth's Core.

Recently, Ir—Os and Ir—Re binary alloys were investigated under compression up to 140 GPa and heating up to 3000 °C using laser-heated diamond-anvil cells, multi-anvil cells and “*toroid*” camera [1-2]. Results allowed us to estimate experimentally bulk moduli for *fcc* and *hcp* binary alloys and thermal expansion coefficients under ambient and high-pressure. At the first time, models for pressure dependent phase diagrams for ultra-incompressible alloys were constructed based on experimental data.

[1] Gromilov, Yusenko et al // *Int. J. Mater. Science*, 5, 476–482 (2013).

[2] Yusenko et al. // *J. Alloys Comp.*, 622, 155–161 (2015).



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 1**



## СОСТОЯНИЕ Rh(III) В РАСТВОРАХ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

А.В. Беляев

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

Разработан простой способ синтеза  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{F}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с выходом 80–90%. Методом ЯМР  $^{19}\text{F}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  и  $^{17}\text{O}$  установлено, что в системе  $\text{Rh(III)}-\text{HF/KF}-\text{H}_2\text{O}$  одновременно параллельными маршрутами протекают три процесса. Образование моноядерных аквафторидных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{F}^- \rightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ; образование аквагидрофторидных комплексов  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{HF}_2^- \rightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{HF}_2]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$  и гидролиз акваиона с последующей координацией фторид иона и конденсацией гидроксоформ  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 2\text{F}^- \rightarrow [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{F}]^+ + \text{HF} \rightarrow$  конденсация. При высокой кислотности в равновесных условиях основной вклад в материальный баланс дают две формы  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$ . Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  образца  $C_{\text{Rh}} 0,51 \text{ М}$ ;  $C_{\text{HF}} 22,6 \text{ М}$ ; время нагревания 3 часа,  $80^\circ\text{C}$ .

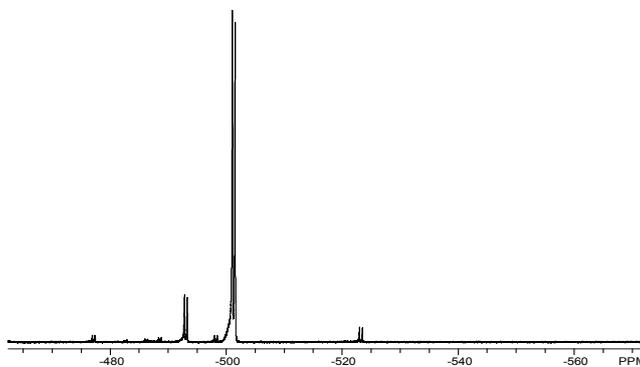


Таблица 1. Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  аквафторидных комплексов родия

Комплекс	* ХС, $\delta$ м.д.	* $^1\text{J}(\text{Rh} - \text{F})$ , Гц
$[\text{RhF}_6]^{3-}$	-529	241
$[\text{RhF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	-524 и -521	245 и 230
цис- $[\text{RhF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-511	230
транс- $[\text{RhF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	-507	238
$[\text{RhF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-502	230
$[\text{Rh}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{F}_2]^{2+}$	-478	212
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{HF}_2)]^{2+}$	-494	223
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HF}_2)_2]^+$	-499	232

\*Параметры дублетов приведены для растворов с кислотностью выше 1 М.

Сигналы ЯМР  $^{19}\text{F}$  имеют обменный характер. Наибольшее влияние на спектры оказывает изменение концентрации плавиковой кислоты. Отношение интенсивностей дублетов  $\delta = -502$  м.д.  $^1\text{J} = 230$  Гц к  $\delta = -494$  м.д.  $^1\text{J} = 223$  Гц равно  $\sim 7$  и сохраняется постоянным при изменении концентрации HF в интервале  $22,6 \div 2,26 \text{ М}$ . Количество фторида в этих комплексах составляет 92 % от всего координированного фторида в системе. Положение ХС хорошо описывается уравнениями  $\delta_1 = 3,82 \cdot e^{x/19,61} - 514,3$  (1) и  $\delta_2 = 7,13 \cdot e^{x/24,64} - 511,7$  (2), где  $x$  – концентрация HF.

Оценка константы образования монофторидного комплекса из данных по интенсивностям в спектрах ЯМР  $^{103}\text{Rh}$  и равновесной концентрации фторид-иона в  $22,6 \text{ М}$  HF приводит к значению  $\sim 1 \cdot 10^2$ .

## КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**М.В. Быков, Д.С. Суслов, В.С. Ткач**

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*

bykov@chem.isu.ru

Процессы каталитической теломеризации диеновых углеводородов в настоящее время привлекают не только пристальное внимание исследователей, но и крупные химические компании. Это обусловлено, прежде всего, возможностью получать широкий ассортимент востребованных продуктов и полупродуктов для химической промышленности в одну стадию, используя доступное сырье: бутadiен, изопрен, циклопентадиен, амины, метанол, воду и др. Широкие возможности данной реакции объясняют ее применение как в крупно-, так и малотоннажных производствах пластификаторов, сополимеров, амфифильных сурфоктанов и эмульгаторов, ароматизаторов, интермедиатов в производстве лекарственных средств. Реакция теломеризации представляет собой каталитическую реакцию линейной димеризации 1,3-диенов с одновременным присоединением нуклеофила. Наилучшими катализаторами для такого типа реакций являются гомогенные катализаторы на основе комплексов палладия. В докладе представлены результаты по исследованию высокоэффективных каталитических систем на основе известных и новых катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с моно- и бидентатными фосфорорганическими лигандами типа  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L})_2]\text{BF}_4$  или  $[(\text{acac})\text{Pd}(\text{L}^{\wedge}\text{L})]\text{BF}_4$  (где  $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{P}\text{Bu}_3, \text{PCy}_3$  и  $\text{L}^{\wedge}\text{L} - \text{dppm}, \text{dppp}, \text{dppb}, \text{dppent}, \text{dpph}, \text{dppf}$ ) в сочетании с  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в теломеризации бутadiена, изопрена и мирцена со вторичными аминами ( $\text{HNEt}_2, \text{HNBu}_2, \text{HNOct}_2, \text{морфолин}$ ) и анилинами. Было изучено влияние различных факторов: температуры, отношения  $\text{V}/\text{Pd}$ , природы фосфинов, природы субстратов – на активность и селективность каталитической системы в реакции теломеризации бутadiена, изопрена и мирцена со вторичными аминами и анилинами. Установлено, что катионные комплексы палладия проявляют активность в теломеризации бутadiена и изопрена со вторичными аминами в индивидуальном виде.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 31 16-33-60115\15 мол\_a\_дк.*

## НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

**Д.Б. Васильченко<sup>1,2</sup>, С.Н. Воробьева<sup>1,2</sup>, А.В. Беляев<sup>1</sup>,  
И.А. Байдина<sup>1</sup>, С.В. Ткачев<sup>1</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

vasilchenko@niic.nsc.ru

Коммерческие препараты «нитратов» платиновых металлов (ПМ), в виде растворов, либо твердых фаз, находят широкое применение в качестве предшественников для приготовления гетерогенных катализаторов на основе этих металлов. Данный класс соединений-предшественников, в отличие от традиционных хлорокомплексов ПМ, не содержит галогенид-ионов, которые с одной стороны являются известными каталитическими ядами и снижают их активность, а с другой могут приводить к коррозионному разрушению катализаторов. Несмотря на большую практическую значимость, состояние платиновых металлов в азотнокислых растворах и твердых фазах их «нитратов» остается слабо изученным.



Рис. 1. Строение аниона  $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$  (слева)  
и четырехядерного комплекса  $[\text{Pt}_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4(\text{NO}_3)_{10}]$  (справа)

В данной работе спектральными методами (спектроскопия ЯМР на ядрах лигандов и центрального атома, КР и УФ-Вид спектроскопия) исследованы азотнокислые растворы гидроксидов Pt(II), Pd(II), Pt(IV) и Rh(III). Определены формы существования ПМ в данных растворах, их динамика во времени при различных условиях. Подобраны условия для выделения из азотнокислых растворов кристаллических фаз, содержащих полиядерные и моноядерные нитратные комплексы ПМ. Полученные соединения охарактеризованы методами рентгеноструктурного анализа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-03-00549.*

# ONE-DIMENSIONAL MOLECULAR NANOMAGNETS BASED ON RUTHENIUM AND OSMIUM CYANOMETALLATES

**K.E. Vostrikova**

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia*  
vosk@niic.nsc.ru

0- and 1-D magnetic materials demonstrating a slow relaxation of magnetization are important in terms of fundamental and applied science, and have possible applications such as information storage and quantum computing [1]. Their magnetic behavior is determined by an energy barrier  $U$  that has to be surmounted to reverse magnetization. The value of  $U$  for a single-molecule magnet (SMM) depends on the uniaxial anisotropy energy of the molecule. For a chain of ferromagnetically coupled spins the appearance of slow magnetic dynamics at finite temperatures was predicted by Glauber [2]. The first experimental proof of single chain magnet (SCM) behavior was a discovery of magnetic relaxation in Co – nitroxide radical chain [3]. Contrary to SMMs, the energy barrier in SCMs depends not only on the magnetic anisotropy energy but also on the intrachain magnetic interaction [4], hence, it should be easier to increase  $U$  for SCMs compared with SMMs. It was shown recently that orbitally degenerate 4d and 5d cyanometallates with a strong spin-orbit coupling is very promising as highly anisotropic metalloligands<sup>5</sup> in design of quantum molecular magnets [6]. The origin of slow magnetic relaxation in these objects is a presence of anisotropic exchange interactions between high spin 3d metal complexes and heavier cyanometallates [7]. In our work we present the synthetic approaches for the preparation of single molecule and chain like coordination heterobimetallic polymers involving homoleptic cyanide complexes of ruthenium and osmium displaying slow magnetic dynamics and hysteresis above 2 K.

*This work was partially supported by RFBR, grant 16-03-00880-a.*

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006; C. Coulon, H. Miyasaka, R. Clérac in *Structure and Bonding*, ed. R. Winpenny, Springer, 2006, 163.  
[2] R. Glauber *J. Math. Phys.*, 1963, **4**, 294.  
[3] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1760.  
[4] W.-X. Zhang, B. Breedlove, R. Ishikawa, M. Yamashita *RSC Advances*, 2013, **3**, 3772.  
[5] V.S. Mironov, L.F. Chibotaru, A. Ceulemans, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 9750; V.S. Mironov, *Dokl. Phys. Chem.* 2006, **408**, 130. V. Mironov, *Dokl. Phys. Chem.* 2007, **415**, 199.  
[6] X.Y. Wang, C. Avendaño, K.R. Dunbar *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3213 and references therein.  
[7] J. Dreiser, K.S. Pedersen, A. Schnegg, K. Holldack, J. Nehrorn, M. Sigrist, P. Tregenna-Piggott, H. Mutka, H. Weihe, V.S. Mironov, J. Bendix, O. Waldmann *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 3693; K. Qian, X.-C. Huang, C. Zhou, X.-Z. You, X.-Y. Wang, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13302.

## ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ

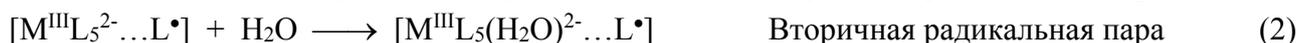
**Е.М. Глебов<sup>1,2</sup>, С.Г. Матвеева<sup>1</sup>, И.П. Поздняков<sup>1,2</sup>, В.Ф. Плюснин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
glebov@kinetics.nsc.ru*

В работе представлены результаты исследования механизма фотосольватации комплексов  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PtBr}_6^{2-}$  и  $\text{Pt}(\text{SCN})_6^{2-}$  во временном диапазоне от пикосекунд до секунд.

Фотосольватация координационных соединений может происходить по двум путям. Первый основан на гетеролитическом разрыве связи металл-лиганд. Вторым является механизм радикальных пар Адамсона (реакции 1-4 для водных растворов), включающий редокс-стадии. Последовательно возникают два интермедиата (первичная и вторичная радикальные пары). Сольватация является результатом обратного переноса электрона (3), выход свободного радикала в объем растворителя (4) приводит к восстановлению.

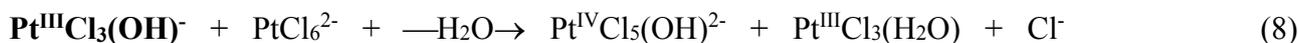


С кинетической точки зрения необычен механизм фотосольватации комплекса  $\text{PtCl}_6^{2-}$  в воде и ацетонитриле, протекающий по второму пути. Наличие лабильного интермедиата  $\text{Pt}(\text{III})$  приводит к развитию цепного процесса (5–11).

### *Инициирование цепи*



### *Развитие цепи*



### *Обрыв цепи*



*Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-10012).*

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) И (IV)

**А.И. Губанов<sup>1,2</sup>, А.С. Пронин<sup>2</sup>, Е.Ю. Филатов<sup>1,2</sup>, А.И. Смоленцев<sup>1</sup>,  
Н.В. Куратьева<sup>1,2</sup>, А.М. Даниленко<sup>1</sup>, С.В. Корнев<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
gubanov@niic.nsc.ru*

Несмотря на то, что большинство координационных соединений иридия изучены давно, существуют пробелы в массивах структурных данных – многие соединения не охарактеризованы не только методами рентгеноструктурного анализа, но и порошковой рентгеновской дифракции. В данной работе представлены данные о попытках и успешных синтезах следующих соединений:

- фторокомплексов:  $A_2[IrF_6]$  ( $A=Li, Na, K, Rb, Cs$ ),  $B[IrF_6]$  ( $B=Mg, Ca, Sr, Ba$ ),  $C_2[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $C=Li, Na$ ),  $D[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $D=Ca, Sr$ ),  $Mg[IrF_6] \cdot 6H_2O$ ,  $Na_3[IrF_6] \cdot 2H_2O$ ;
- хлорокомплексов:  $M_2[IrCl_6]$  ( $M=Na, K, NH_4$ ),  $K_3[IrCl_6]$ ,  $Na_2H[IrCl_6] \cdot 4H_2O$ ;
- смешанных хлорокомплексов:  $Na_3[Ir(NO_2)_4Cl_2]$ ,  $Ba_2[Ir(NO_2)_4Cl_2] \cdot 8H_2O$ ,  $K_3[IrCl_5(N_2H_4)]_2 \cdot 1,5H_2O$ .

Для ряда соединений удалось получить монокристаллы и впервые получить структурные данные:

- фторокомплексов:  $Na_2[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $P2_1/n$ ),  $Na_3[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $R-3$ ),  $Ca[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $P2_1/n$ ),  $Sr[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $P2_1/n$ ),  $Ba[IrF_6]$  ( $R-3$ );
- хлорокомплексов:  $K_2[IrCl_6]$  ( $Fm3m$ ),  $Na_2[IrCl_6]$  ( $Fm3m$ ),  $(NH_4)_2[IrCl_6]$  ( $Fm3m$ ),  $Na_2H[IrCl_6] \cdot 4H_2O$  ( $R-3c$ ),
- смешанных хлорокомплексов:  $Na_3[Ir(NO_2)_4Cl_2]$  ( $P-1$ ),  $Ba_3[Ir(NO_2)_4Cl_2]_2 \cdot 8H_2O$  ( $C2/c$ ),  $K_3[IrCl_5(N_2H_4)]_2 \cdot 1,5H_2O$  ( $Ima2$ ).

В тех случаях, когда нам не удавалось получить монокристаллы должного качества, были уточнены параметры элементарных ячеек по порошкограммам, используя в качестве опорных данных параметры ячеек изоструктурных веществ:

- фторокомплексов:  $Li_2[IrF_6]$  ( $P4_2/mnm$ ),  $Li_2[IrF_6] \cdot 2H_2O$  ( $C/2m$ ),  $Na_2[IrF_6]$  ( $P2_1/n$ ),  $Mg[IrF_6] \cdot 6H_2O$  ( $R-3c$ );

Проведена систематизация полученных структурных данных, выявлены и показаны особенности строения кристаллов комплексов иридия. Впервые получен комплекс иридия (III) с гидразином в качестве лиганда.

# КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Е.В. Гусева<sup>1</sup>, Т.М. Буслаева<sup>2</sup>, В.К. Половняк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

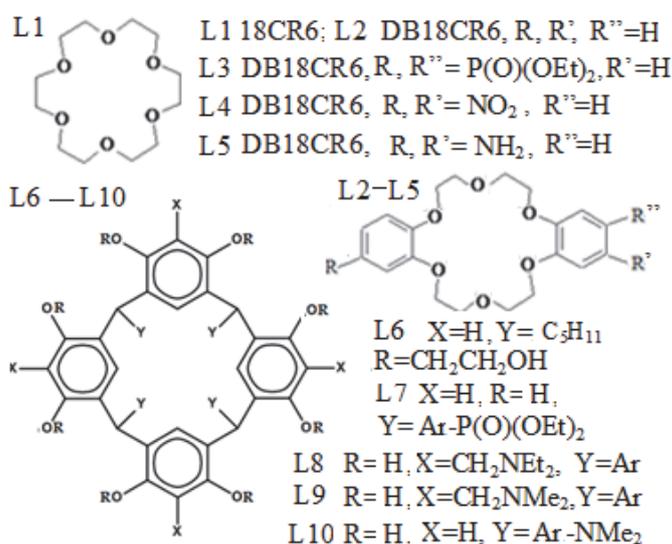
leylaha@mail.ru

<sup>2</sup>Московский технологический университет

(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

buslaevatm@mail.ru

В последние десятилетия наблюдается тенденция к изучению лигандных свойств краун-эфиров и калекс[4]резорцинов по отношению к платиновым металлам. В обоих классах макроциклических соединений донорные функции осуществляются за счет «жестких» кислородсодержащих центров. Введение дополнительных функциональных групп позволяет сравнить конкурирующее действие различных донорных атомов в производных макрогетероциклов.



В докладе представлены результаты изучения взаимодействия соединений PtCl<sub>4</sub> (**1**), H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] (**2**), RhCl<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (**3**) и [Rh<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O] (**4**) с лигандами L1–L10 в среде органических растворителей, в инертной атмосфере. Показано, что важную роль в процессе комплексобразования и выделения комплексов в твердую фазу играют кислотная природа соединений Pt(IV) и Rh(III), свойства растворителей и стерические возможности макрогетероциклов. Так, в реакциях **1** с L1 происходит частичное раскрытие макроциклов и образование двух типов ионных продуктов: комплексов Pt(IV) с олигоэтиленгликолями (подандами) и комплексов краун-эфиров с частицами кислотного типа (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup> и т.п.). Реакции **2** с L1 протекают аналогично, но в твердую фазу выделяются только комплексы краун-эфиров.

В краун-эфирах наблюдается преимущественное образованию связей ионов металлов по фосфорильной группе или азотсодержащим центрам; для эфирных и анизольных атомов кислорода характерен водородный тип связывания.

Преимуществом рецепторов L6–L10 является, помимо предорганизации донорных групп, возможность реализации взаимодействий с гидрофобной полостью, являющихся дополнительным фактором стабилизации комплексов.

Состав комплексов и участие в координации донорных центров определяется свойствами растворителя, влияющими также на выход продуктов реакции.

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ТРАНС-КООРДИНАТОЙ ON-Ru-NH<sub>3</sub> – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**В.А. Емельянов<sup>1,2</sup>, В.А. Воробьев<sup>1,2</sup>, О.А. Плюснина<sup>1</sup>, Э.М. Макаров<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Новосибирск, Россия

eva@niic.nsc.ru

Фотохромные свойства нитрозокомплексов обусловлены существованием долгоживущих метастабильных состояний, связанных с различной координацией NO-группы. Одной из наиболее важных характеристик этих состояний является температура их дезактивации, которая оказывается довольно высокой для амминокомплексов нитрозорутения с транс-координатой ON-Ru-NH<sub>3</sub>. В литературе описано только два таких комплекса [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>3</sub> и *цис*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>]Br. Общим подходом к синтезу этих соединений является нитрозирование амминокомплексов рутения, имеющих заранее расставленные в нужных позициях молекулы аммиака.

Целью настоящей работы являлось получение и исследование свойств амминокомплексов нитрозорутения, содержащих в своем составе координату ON-Ru-NH<sub>3</sub>.

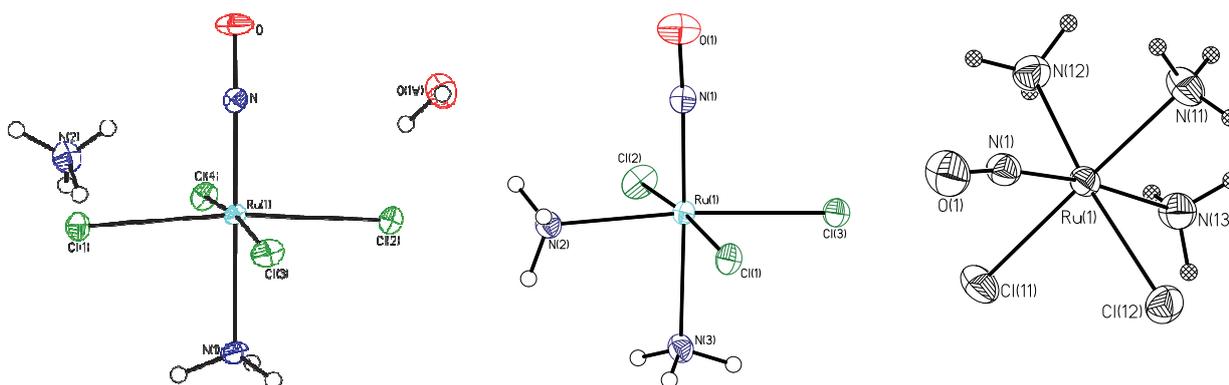


Рис. Структура комплексных частиц в *транс*-нитрозоамминокомплексах рутения

Для синтеза таких соединений нами была использована несколько другая методология. Взаимодействием гексанитрокомплекса рутения Na<sub>4</sub>[Ru(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] с концентрированным раствором аммиака при комнатной температуре мы получали нитроамминокомплексы рутения(II), которые затем превращали в нитрозокомплексы взаимодействием с растворами различных кислот. По этой методике нами были получены моно- и диамминокомплексы *транс*-NH<sub>4</sub>[RuNO(NH<sub>3</sub>)Cl<sub>4</sub>]\*H<sub>2</sub>O и *ос*-[RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>], а также ряд граневых изомеров триамминокомплексов [RuNO(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>X<sub>2</sub>]Y, где X = NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Y = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>.

Синтезированные соединения охарактеризованы методами РСА (см. рис.), РФА, ЯМР на ядрах <sup>14</sup>N, ИКС, ЭА, ТГА. Проведено тестирование их фотохромных свойств.

## КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С NO<sub>2</sub> И N-ДОНОРНЫМИ АРЕНАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

**Г.А. Костин, А.А. Михайлов**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
kostin@niic.nsc.ru*

Трансформация аниона  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$  при последовательной обработке сульфаминовой кислотой и ароматическими аминами изучена с помощью <sup>15</sup>N-ЯМР. В зависимости от начального соотношения Ru:NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H первая стадия реакции при комнатной температуре в водных растворах протекает с количественным удалением одного или двух NO<sub>2</sub> – лигандов и может сопровождаться перераспределением лигандов и частичной NO<sub>2</sub> – ONO изомеризацией. Дальнейшее взаимодействие с ароматическими аминами (Py, Pyz, α, β, γ -Pic) приводит к замещению лабильных (H<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub>) лигандов и образованию смешанных амино-нитро(нитрито) комплексов. В виде индивидуальных твердых фаз были выделены и структурно охарактеризованы моноядерные комплексы *cis*- $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$  (L = Py, β, γ -Pic, Pyz),  $\text{PyH}[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2(\text{ONO})\text{OH}]$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)(\text{ONO})\text{Py}_2\text{OH}]$ , а также димерные  $[\text{RuNO}(\text{Py})_3 \mu\text{-O}]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot \text{NH}_4\text{PF}_6$  и  $[\text{RuNO}(\mu(\text{N},\text{O})\text{-NO}_2)_2\text{L}_2]_2(\mu\text{-O})$  (L = Pyz, α - Pic).

Образование фотоиндуцированных метастабильных состояний с Ru-ON (MS1) или Ru<sup><</sup>N<sub>o</sub> (η<sup>2</sup>-координированная NO, MS2) координацией было изучено с помощью ИК-, КР-спектроскопии, ДСК и фотокристаллографии. Во всех случаях в ИК-спектрах комплексов после облучения лазером с длиной волны 445 нм при температуре 80–100 К появляются новые полосы поглощения ν(NO), смещенные в низкоэнергетическую область на 120–150 см<sup>-1</sup> для MS1 и 300–350 см<sup>-1</sup> для MS2. Достаточно высокая заселенность метастабильного состояния MS1 (30–70 %) достигается лишь для комплексов  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{L}_2\text{OH}]$  с *cis*-расположением лигандов в квадрате, перпендикулярном оси NO-Ru-OH. Для этой серии комплексов температуры устойчивости MS1 лежат в диапазоне 190–220 К. Высокая заселенность MS1 (66–75%) для комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Py}_2\text{OH}]$  позволила определить структурные параметры метастабильного состояния по данным монокристаллической рентгеновской дифракции.

## ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСА $\text{OsCl}_6^{2-}$ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ

**С.Г. Матвеева<sup>1</sup>, Е.М. Глебов<sup>1,2</sup>, И.П. Поздняков<sup>1,2</sup>, А.А. Мельников<sup>3</sup>,  
М.В. Рогозина<sup>1,4</sup>, В.В. Юданов<sup>1,4</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Волгоградский государственный университет, Волгоград, Россия  
svetamat91@gmail.com*

Потенциальными областями применения фотохимии комплексов благородных металлов являются фотокатализ и бескислородная фотодинамическая терапия злокачественных опухолей. Электронная конфигурация атома осмия ( $5d^66s^2$ ), обеспечивающая существование состояний со степенью окисления от +8 до -2, может обеспечить богатую фотохимию его соединений. Однако имеющаяся в литературе информация о фотохимических свойствах комплексов осмия является фрагментарной.

В работе проведено исследование фотохимии комплекса  $\text{OsCl}_6^{2-}$  в водном и этанольном растворах. Процесс фотолиз является многостадийным. На первой стадии происходит фотосольватация с образованием комплексов  $\text{OsCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$  (или  $\text{OsCl}_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})^-$ ). Продолжительное облучение водных растворов приводит к дальнейшей фотоакватации, в спиртовых растворах протекают параллельные процессы дальнейшей фотосольватации и фотовосстановления.

Первичные фотофизические и фотохимические процессы для  $\text{OsCl}_6^{2-}$  исследованы методом сверхбыстрой (возбуждение излучением второй гармоники аргонового лазера длительностью 60 фс) кинетической спектроскопии. Обнаружено, что процесс фотосольватации полностью завершается в течение 100 пс. Зарегистрирован ключевой интермедиат фотореакции, имеющий интенсивное поглощение в области 450-650 нм. В результате проведенных квантовохимических расчетов интермедиат был интерпретирован как нижнее электронно-возбужденное (триплетное) состояние исходного комплекса либо пятикоординированный комплекс  $\text{Os}(\text{IV}) - {}^3\text{OsCl}_5^-$ . На основании полученных данных обсуждаются возможные механизмы первичных фотохимических процессов для  $\text{OsCl}_6^{2-}$ .

*Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-10012).*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ

**А.Н. Махиня, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
sas.fen@mail.ru*

В биологических условиях нитрозокомплексы рутения под действием восстановителей обратимо выделяют монооксид азота, участвуя в регуляции его концентрации в организме. Соединения нитрозорутения снижают кровяное давление столь же эффективно как нитропруссид натрия, однако обладают меньшей токсичностью [1]. Ранее была обнаружена выраженная противоопухолевая активность ряда соединений рутения по отношению к различным клеточным линиям рака [2], а также активность против *Tyranosoma cruzi* – возбудителя болезни Чагаса [3].

Интересной особенностью нитрозокомплексов рутения является их способность к изменению способа координации нитрозогруппы к рутению при облучении видимым светом. При этом образуются долгоживущие метастабильные изомеры MS1 (координация кислородом) и MS2 (координация двумя атомами). Явление обратимой фотоизомеризации открывает перспективу для синтеза гибридных материалов (например, двойных комплексных солей) на основе нитрозокомплексов рутения сочетающих фотохромные свойства с электропроводимостью или магнетизмом [4].

Целью нашей работы являлась разработка простых и эффективных методов синтеза ряда нитрозохлорокомплексов рутения с числом молекул пиридина от 1 до 4, их характеристика различными физико-химическими методами (элементный анализ, РСА,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ЯМР- и ИК-спектроскопия, термогравиметрия, а также предварительные исследования фотоизомеризации фрагмента  $\{\text{RuNO}\}$  и биологической активности.

Были разработаны методы синтеза соединений, содержащих комплексные частицы  $[\text{Ru}(\text{NO})\text{PyCl}_4]^-$ , *гран*- и *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_3]$ , *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}_2]^+$ , *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4\text{Cl}]^{2+}$ , а также гидроксокомплексы *цис*- и *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_2\text{Cl}_2(\text{OH})]$ , *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_3\text{Cl}(\text{OH})]^+$  и *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Py}_4(\text{OH})]^{2+}$ .

Для ряда синтезированных соединений проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитрозогруппы и МТТ-тесты на раковых клетках линии HeLa.

[1] Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A., Gomes A.J., Figueiredo L.E., Franco D.W. // Nitric Oxide. 2012. V. 26. P. 38-53.

[2] Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M., Meier S.M., Jakupec M.A., Cuzan O., Turta C., Tommasino J.B., Jeanneau E., Novitchi G., Luneau D., Arion V.B. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 6273-6285.

[3] Silva J.J., Osakabe A.L., Pavanelli W.R., Silva J.S., Franco D.W. // Br. J. Pharmacol. 2007. V. 152. P. 112-121.

[4] D. Schaniel, T. Woike, L. Kusch, E. Yagubskii, Chem. Phys. 2007. V. 340. P. 211-216.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКАТА ПЛАТИНЫ (II) С ХРОМАТОМ И ДИХРОМАТОМ АММОНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

**Е.В. Фесик<sup>1</sup>, Т.М. Буслаева<sup>2</sup>, Т.И. Мельникова<sup>3</sup>, Л.С. Тарасова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева, Самара, Россия*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия*

<sup>3</sup>*Некоммерческое партнерство  
«Содействие химическому и экологическому образованию», Москва, Россия*

<sup>4</sup>*Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия  
1707-fesik@mail.ru*

В работе представлены результаты твердофазного взаимодействия в системах  $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (I) и  $3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2-2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (II) в инертной (Ar) атмосфере и на воздухе в интервале температур от 50 до 550 °С.

Методами термического анализа и масс-спектрометрии исследованы твердофазные процессы в атмосфере аргона. Показано, что начало разложения системы I происходит при 96 °С, а системы II при 205 °С. Следовательно, термическая устойчивость смесей обусловлена различием в температурах начала разложения моно- (80–120 °С) и дихромата (205–245 °С) аммония.

Высказано предположение, что взаимодействие компонентов обеих рассматриваемых смесей происходит через стадию образования металлического хрома.

Идентифицированы конечные продукты взаимодействия в указанных системах в аргоне и на воздухе: установлен их химический и фазовый состав. Показано, что в инертной атмосфере продукт взаимодействия  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с хроматом аммония(VI) содержит две фазы – Pt и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а с дихроматом – три, а именно: Pt,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и твердый раствор на основе платины  $\text{Pt}_{1-y}\text{Cr}_y$ . Продукт твердофазного взаимодействия для рассматриваемых смесей на воздухе содержит две фазы – Pt и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Выявлена возможность получения высокодисперсных биметаллических материалов при низкотемпературном твердофазном взаимодействии смесей предшественников металлов в инертной атмосфере.

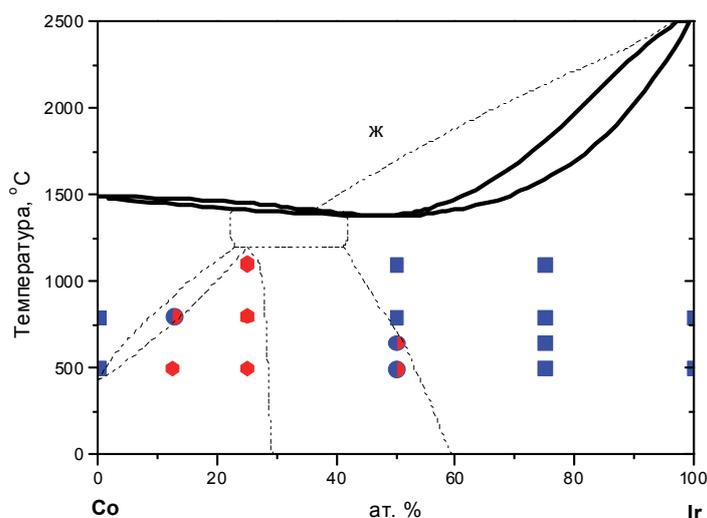
*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».*

# СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Co-Ir ТЕРМОЛИЗОМ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

**Е.Ю. Филатов, И.В. Кочетыгов, С.В. Коренев**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
decan@niic.nsc.ru*

Особое внимание исследователи во всем мире проявляют к наноразмерным объектам, которые зачастую проявляют уникальные физико-химические свойства, отличные от свойств объемных материалов [1]. Так и биметаллические наноразмерные твердые растворы  $\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}$  проявляют интересное свойство: они имеют две устойчивые кристаллические модификации (ГЦК и ГПУ) ниже  $900^\circ\text{C}$ , одна из которых является метастабильной. Металлические частицы, получаемые при термолитизе двойных комплексных солей вида  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , имеют неправильную форму, близкую к сферической. При отжиге таких частиц происходит их сплавление с образованием тяжей между частицами. Структура самих биметаллических наночастиц  $\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}$  представляется слоистой: домены (слои) с ГПУ структурой чередуются с доменами с ГЦК структурой.



Было проведено моделирование дифракционных картин полученных биметаллических наночастиц  $\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}$  и установлено, что средняя толщина доменов с ГПУ структурой составляет 2 нм, а с ГЦК – варьируется от 2 до 9 нм.

Длительный отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах твердых растворов  $\text{Co}_x\text{Ir}_{1-x}$  различного состава позволил нам уточнить границы двухфазной субсолидусной области на фазовой диаграмме системы Co-Ir.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00129.*

[1] Nugroho F.A.A., Iandolo B., Wagner J.B., Langhammer C. // ACS Nano, 2016, V.10, p.2871-2879.

**ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА  $cis,trans$ -[Pt<sup>IV</sup>(en)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>],  
ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ**

**А.А. Шушаков<sup>1,2</sup>, Е.М. Глебов<sup>1,2</sup>, В.Ф. Плюснин<sup>1,2</sup>,  
Д.Б. Васильченко<sup>3,2</sup>, А.В. Задесенец<sup>3,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
shushakovanton96@gmail.com*

Комплексы Pt<sup>IV</sup> тестируются в качестве пролекарств для проведения противоопухолевой фотодинамической терапии (ФДТ), не требующей присутствия кислорода. Механизм действия основан на фотохимическом получении комплексов Pt<sup>II</sup>, которые ингибируют транскрипцию ДНК аналогично цисплатину. Комплекс  $cis,trans$ -[Pt<sup>IV</sup>(en)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>] (**1**) относится ко второму поколению платиновых препаратов для ФДТ. Его клинический эффект не уступает эффекту цисплатина [1], однако исследование фотохимических процессов для этого соединения находится в зачаточном состоянии.

В работе методами стационарного и лазерного импульсного фотолиза исследовались первичные фотохимические процессы для комплекса **1** в водных растворах. Показано, что при возбуждении в УФ-диапазоне протекают параллельные процессы фотоаквации и фотовосстановления. На первой стадии фотоаквации происходит замещение одного из азидных лигандов на H<sub>2</sub>O или OH<sup>-</sup>. Квантовый выход этой стадии при возбуждении длиной волны 282 нм оценивается величиной 0.3. В эксперименте по лазерному импульсному фотолизу (266 нм, 5–6 нс) наблюдается образование интермедиа-та Pt<sup>III</sup>, имеющего максимум поглощения в области 400 нм. Диспропорционирование комплексов Pt<sup>III</sup> приводит к образованию продукта – комплекса Pt<sup>II</sup>. Нами не был зарегистрирован спектр поглощения азидного радикала, появления которого можно было ожидать из механизма фотолиза. Возможно, что перенос электрона протекает не с азидного лиганда, а с гидроксид-иона. Детали предполагаемого механизма требует дальнейшего исследования.

*Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 15-13-10012).*

[1] P.J. Bednarski, F.S. Mackay, P.J. Sadler, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, 7 (2007) 75.

# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 2**



## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Т.Ю. Алексеева<sup>1,2</sup>, Ю.А. Карпов<sup>2,3,4</sup>, О.А. Дальнова<sup>2,3</sup>,  
В.В. Еськина<sup>2,3</sup>, В.Б. Барановская<sup>2,3,4</sup>, Л.Д. Горбатова<sup>5</sup>

<sup>1</sup>ООО «АНСЕРТЭКО», Москва, Россия

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Москва, Россия

<sup>3</sup>АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности “Гиредмет”», Москва, Россия

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
karpov-yury@yandex.ru

<sup>5</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия  
mai@ezocm.ru

Отработанные автомобильные катализаторы (АК) занимают особое место среди вторичного сырья, содержащего драгоценные металлы (сырье ВДМ). Это обусловлено тем, что данный вид отходов стал образовываться не так давно, но стремительно становится значительным источником вторичных металлов платиновой группы (МПП).

Точное определение МПП в отработанных катализаторах имеет очень важное, а зачастую и решающее значение, влияющее на экономическую эффективность процесса утилизации. С точки зрения аналитического контроля АК являются чрезвычайно трудным объектом анализа, так как имеют сложный, многокомпонентный состав при относительно низких содержаниях МПП (массовые доли МПП в АК составляют  $(n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^{-3})$  %).

Нормативная база аналитического контроля для АК практически отсутствует. Поэтому каждый участник рынка обращения отработанных АК вынужден разрабатывать методическое обеспечение аналитического контроля данного вида сырья ВДМ.

В настоящей работе представлено обобщение имеющихся методов анализа отработанных АК, представленных в литературных источниках\*, и методические разработки института «Гиредмет» совместно с центром «АНСЕРТЭКО» и НИТУ «МИСиС» по опробованию и анализу АК\*\*. Основной упор сделан на применении современного инструментария для химической подготовки таких трудновскрываемых объектов, какими являются АК, – это автоклавное и микроволновое вскрытие образцов. Отражены преимущества анализа АК с применением метода пробирного концентрирования на базе разработок ЕЗ ОЦМ. Разработаны и аттестованы атомно-эмиссионные, атомно-абсорбционные и химико – спектральные методики анализа АК, а также намечены пути их дальнейшего совершенствования.

*Авторы выражают благодарность к.х.н. В.В. Орлову за содействие в выполнении данной работы.*

*Работа выполняется при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках Соглашения 15-33-70037 (в части\*) и Российского научного фонда в рамках Соглашения 16-13-10417 (в части\*\*).*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРЕБРЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП

**Г.Л. Бухбиндер<sup>1</sup>, В.А. Коротков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирское представительство Intertech Trading Corporation, Новосибирск, Россия  
intertech@risp.ru*

<sup>2</sup>*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*

Существующие стандартизованные методы анализа с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) не позволяют одновременно растворить серебро и примеси, в первую очередь, золото и родий. В настоящей работе осуществлен поиск способов одновременного растворения серебра, золота, платиновых металлов и других элементов.

Найден способ приготовления градуировочных растворов, содержащих одновременно Ag, Au и платиновые металлы. Для удаления хлоридов из стандартных растворов, содержащих Au, платиновые металлы и другие элементы, использовали HClO<sub>4</sub>. Полученные растворы смешивали с азотнокислыми растворами серебра и получали растворы, которые использовали для совместной градуировки спектрометра iCAP 6500 Duo SSEA (производство Thermo Fisher Scientific, США) по водным растворам, содержащим серебро, и ГСО состава серебра серии VCH-1, в виде металлических образцов, производства «Виктори-Стандарт», Екатеринбург. Полученные градуировочные графики имеют коэффициент корреляции более 0,995 для всех элементов, за исключением родия, и позволяют оценить полноту растворения образцов серебра исследованными способами с использованием HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub> и HF.

Смесь 5 мл HNO<sub>3</sub> (1:1) и 2 мл HF позволяет полностью растворить образцы аффинированного серебра массой 1 г. Разработана методика анализа серебра, которая предусматривает растворение проб в смеси HNO<sub>3</sub> и HF и измерение содержаний примесей с использованием АЭС-ИСП. Методика использована во время межлабораторного эксперимента по установлению метрологических характеристик новых серий стандартных образцов серебра VCH-2 и CO CP. Полученные результаты хорошо совпадают с опубликованными позднее аттестованными значениями содержаний Au, Pt, Pd и других элементов в стандартных образцах. Полученные содержания Rh, Al и Si в стандартных образцах серии CO CP значительно отличаются от опубликованных аттестованных значений и, возможно, отражают проблемы стандартизованных методов определения этих примесей в аффинированном серебре.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ СПОСОБОМ ОГРАНИЧИВАЮЩИХ СТАНДАРТОВ

**Г.Л. Бухбиндер<sup>1</sup>, В.А. Коротков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирское представительство Intertech Trading Corporation, Новосибирск, Россия  
intertech@risp.ru*

<sup>2</sup>*ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с градуировкой в относительных концентрациях имеет значительный потенциал для замены традиционных химических методов определения драгоценных металлов в платиновых концентратах. Сочетание метода АЭС-ИСП с современными методами пробоподготовки позволяет существенно сократить время и трудозатраты при выполнении анализа.

Растворение платиновых концентратов проводили в закрытых тefлоновых пробирках в системе HotBlock при температуре 180 °С в 2 этапа. На первом этапе навески платиновых концентратов массой 0,25 г растворяли в смеси 10 мл HCl и 0,25 мл HF. Такой прием необходим для растворения/восстановления оксида палладия и растворения присутствующих алюмосиликатов. Растворение/восстановление оксида палладия с использованием HCl является более эффективным способом, чем восстановление муравьиной кислотой, обычно используемое в традиционных химических методах анализа. На втором этапе вводили 3 мл HNO<sub>3</sub>, после охлаждения растворов вводили 5 мл раствора внутреннего стандарта Co (500 ppm) и записывали массу введенного раствора. Затем доводили объем раствора водой до метки 50 мл и перемешивали.

Градуировочные растворы объемом 50 мл каждый готовили, используя растворение навесок платиновых металлов и их стандартные растворы. Во все градуировочные растворы вводили по 5 мл раствора внутреннего стандарта Co (500 ppm) и записывали массу введенного раствора.

Градуировку проводили способом ограничивающих стандартов, который позволил определять Pd в диапазоне содержаний 25–50 % с погрешностью не более 0,5 % отн., Pt в диапазоне содержаний 5–25 % с погрешностью не более 0,3 % отн., Rh в диапазоне содержаний 1–10 % с погрешностью не более 0,5 % отн.

Исследование нерастворимых осадков показало, что содержание драгоценных металлов в них незначимо по сравнению с найденными содержаниями элементов в пробах.

# АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИСТАВКИ АТЗОНД ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ

**А.В. Волженин, Н.И. Петрова, Н.С. Медведев, А.И. Сапрыкин**

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

Определение содержания благородных металлов (БМ) в геологических объектах (горные породы и руды) всегда являлось актуальной задачей. В настоящее время требуемый уровень определения содержания золота составляет 0.1 г/т ( $1 \cdot 10^{-5}$  мас.%), что вполне достижимо для атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА). Однако сложный состав геологических объектов ограничивает возможности метода из-за сильных матричных помех [1]. Для количественного ААС-ЭТА определения БМ в породах и рудах необходимо полное разложение проб, отделение матричных компонентов и концентрирование [2], что занимает много времени и увеличивает риск внесения загрязнений. Сравнительно недавно Ю.А. Захаров с соавторами [3] показали, что матричные помехи в ААС-ЭТА можно значительно снизить применением двухстадийной зондовой атомизации (ДЗА) и разработали специальную приставку АТЗОНД-1 для атомно-абсорбционных спектрометров.

В работе изучены и оптимизированы условия ААС-ЭТА определения золота в горных породах и рудах с использованием приставки АТЗОНД-1. Применение автоклавного микроволнового разложения обеспечивает полное разложение представительных (1–3 г) навесок проб и получить гомогенные суспензии, необходимые для ААС-ЭТА-ДЗА анализа. Выполнена оценка метрологических характеристик и разработаны методики определения содержания золота в горных породах и рудах методом ААС-ЭТА-ДЗА с пределом обнаружения 0.01 г/т. Правильность методики подтверждена анализом ГСО горных пород и руд РМО-5, СЗХ-3, СОП-2-90.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту № П.2П/V.45-2 Комплексной программы фундаментальных исследований СО РАН.*

- [1] Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г., Филиппенко Ю.А. // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14. № 1. С.16.  
[2] Бухбиндер Г.Л., Корда Т.М., Демидова М.Г., Гуськова Е.А., Торгов В.Г. // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 6. С.611.  
[3] Захаров Ю.А., Окунев Р.В., Хасанова С.И., Ирисов Д.С., Хайбуллин Р.Р. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 4. С.414.

## ПРИМЕСИ И ВКЛЮЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗОЛОТЕ КАК КРИТЕРИЙ АУТЕНТИЧНОСТИ ЗОЛОТЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИМЕЮЩИХ ИСТОРИЧЕСКУЮ ЦЕННОСТЬ

М.А. Гольдштрах, Л.П. Житенко

Гохран России, Москва, Россия

marianna\_mitht@mail.ru

В работе сделан обзор литературных данных по определению состава примесей и включений платиновых металлов (ПМ) в золотых артефактах, а также использованию этой информации в работах по подтверждению аутентичности (подлинности) изделий из золота, имеющих историческую и художественную ценность.

Включения природных сплавов платиновых металлов были обнаружены в древних золотых изделиях еще в XIX веке, но систематические исследования начали проводить только примерно с середины прошлого века, благодаря появлению современных неразрушающих методов исследования. Присутствие и распределение включений ПМ в золотых изделиях может дать ценную информацию о технологии извлечения и производства золота в древности, а также является одним из полезных критериев аутентичности (подлинности) золотых артефактов. Из всего многообразия примесных элементов в древнем золоте наиболее информативными, с точки зрения происхождения золота, являются примеси и включения ПМ. Эти металлы могут присутствовать в золотых изделиях в виде твердого раствора, а также в форме небольших серо-белых включений, видимых невооруженным глазом или в микроскоп.

Наиболее часто в древнем золоте встречаются видимые включения не растворимых в золоте самородных ПМ, их сплавов и интерметаллических соединений, таких как иридий самородный, осмиридий, иридосмин, рутениридосмин. Наличие таких включений связано с несовершенством древних технологий получения золота, с невозможностью очистки золота от этих примесей.

Первые измерения состава включений ПМ *in situ* были выполнены в 70-х годах прошлого века в золотых изделиях древнего Египта. В настоящее время проведено большое количество исследований, посвященных определению примесей и включений ПМ в золотых изделиях разных музеев, с целью подтверждения подлинности изделий и возможного источника золота. Предложен новый метод определения происхождения золота по изотопным отношениям осмия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией.

## **РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРОДУКЦИИ ИЗ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Л.Д. Горбатова, Е.А. Анчутина, М.Д. Лисиенко**

*АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия  
e.anchutina@ezocm.ru*

Качество продукции, изготовленной драгоценных металлов, контролируют, в том числе, по содержанию в ней основных и примесных элементов. Для контроля качества применяют методики измерений, основанные на различных методах анализа. Точность результатов определения контролируемых элементов должна быть достаточной для гарантии соответствия продукции предъявляемым к ней требованиям. Применение стандартных образцов аналогичного с контролируемой продукцией состава обеспечивает достоверность результатов измерений и, соответственно, дает гарантию правильности оценки качества продукции.

Разработка стандартных образцов на основе драгоценных металлов – это многоступенчатый исследовательский процесс, включающий разработку технологии изготовления материала СО, проведение испытаний СО и его аттестацию (установление метрологических характеристик СО).

Основной целью изготовления стандартных образцов в АО «ЕЗ ОЦМ» является метрологическое обеспечение анализа продукции из драгоценных металлов. Из этого вытекают следующие задачи:

- изготовление СО для контроля точности результатов анализа продукции;
- изготовление комплектов СО для градуировки аналитического оборудования;
- изготовление СО для оценивания показателей точности методик измерений.

В АО «ЕЗ ОЦМ» внедрен полный цикл производства стандартных образцов, начиная от изготовления материала СО, организации и проведения необходимых испытаний СО, установления метрологических характеристик СО и заканчивая утверждением СО и выпуском паспорта СО. Метрологическими характеристиками выпускаемых СО являются аттестованное значение массовой доли элемента и его погрешность и/или неопределенность.

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА СЛУЖБЕ ПРОИЗВОДСТВА  
ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В АО «ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД  
ПО ОБРАБОТКЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»**

**Л.Д. Горбатова, Ю.Н. Годовых, Е.В. Курбатова, М.Д. Лисиенко,  
А.К. Луцак, Е.Л. Соловьева**

*АО «ЕЗ ОЦМ», Центральная аналитическая лаборатория,  
Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия  
gorbatova@ezocm.ru*

Невозможно представить деятельность любого металлургического предприятия без аналитической службы. Аналитический контроль сопровождает весь цикл производства: приемку сырья, контроль технологических процессов, аттестацию полуфабрикатов и готовой продукции, исследовательские работы. Для предприятий, деятельность которых связана с драгоценными металлами, результаты анализа являются основой для металлургических балансов и финансовых расчетов. Поэтому к повседневной работе таких лабораторий предъявляются повышенные требования как по точности результатов анализа, так и по организации работ в лаборатории.

На протяжении всей 100-летней истории завода аналитическая служба всегда являлась помощником производственных и исследовательских структурных подразделений. Специалисты Центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) всегда нацелены на высокое качество результатов анализа. Аналитическая служба идет в ногу с самыми современными аналитическими разработками и внедряет в повседневную практику самое современное аналитическое оборудование, зачастую предвидя и опережая запросы производства.

В настоящее время ЦАЛ состоит из четырех лабораторий: физико-химических методов, спектрального анализа, пробирного анализа и технологического контроля. В составе лаборатории спектрального анализа имеется группа стандартных образцов, разрабатывающая стандартные образцы драгоценных металлов и сплавов их содержащих, для всех подразделений ЦАЛ, а также по заявкам внешних заказчиков.

Руководство завода всегда поддерживает аналитическую службу и выделяет все ресурсы, необходимые для успешной и качественной работы лаборатории, в том числе и для обеспечения требований, предъявляемых к аккредитованной лаборатории (ЦАЛ аккредитована с 1994 года).

Лаборатория занимает почти 2 000 м<sup>2</sup>. Это просторные удобные помещения. Анализ выполняют с использованием более 200 единиц аналитического, вспомогательного и технологического оборудования по 85 разработанным в ЦАЛ и аттестованным аккредитованной метрологической службой завода методикам анализа. Для обеспечения качества аналитического контроля в ЦАЛ применяют 101 комплект ГСО, 175 комплектов СОП. Статус «Good Delivery» по слиткам золота, серебра, платины и палладия завод, при активном участии лаборатории, регулярно и уверенно подтверждает. ЦАЛ участвует в МСИ, МЛА, профессиональном тестировании, проводимом ЛБМ. И также всегда уверенно подтверждает свою компетентность. Большое внимание уделяется обучению сотрудников ЦАЛ, в том числе знаниям и навыкам современного менеджмента.

В 2014 году ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» получила диплом Всероссийской организации качества «Совершенная лаборатория», а в 2015 году стала лауреатом премии «Серебряный моль».

Высокий профессиональный уровень, четкая организация работ, а также обеспеченность всеми необходимыми ресурсами позволили ЦАЛ оказывать аналитические услуги внешним заказчикам.

## ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Л.Д. Горбатова<sup>1</sup>, Ю.Н. Годовых<sup>1</sup>, А.А. Штукина<sup>1</sup>, Г.Р. Исхакова<sup>1</sup>, Ю.А. Карпов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Верхняя Пышма, Свердловской обл., Россия

<sup>2</sup>АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности “Гиредмет”», Москва, Россия

gorbatova@ezocm.ru

Отработанные монометаллические и полиметаллические платиносодержащие катализаторы, применяемые в настоящее время в нефтехимической промышленности, являются одним из важнейших видов вторичного сырья. С точки зрения химического состава они являются гетерогенными неоднородными системами: активный компонент нанесён на основу, устойчивую в условиях процессов переработки нефти (оксид алюминия; алюмосиликат; цеолит и др.). В качестве каталитического агента в монометаллических катализаторах выступает платина, в полиметаллических катализаторах кроме платины могут быть нанесены рений, иридий, свинец, германий, олово и другие металлы. Высокое содержание платины (до 0,5 %) и большие массы (десятки тонн) одновременно загружаемых/выгружаемых в технологическое оборудование катализаторов требуют особенно тщательного подхода к процедуре установления достоверного количества ценных дорогостоящих компонентов в партии отработанных катализаторов. В условиях эксплуатации катализаторы подвергаются многочисленным химическим воздействиям, в результате которых происходит их «отравление». Поэтому отработанные катализаторы, выгружаемые после окончания производственного цикла из технологического оборудования, представляют собой системы отличные от исходных. В них (в качестве привнесённых компонентов) содержится пиролитический углерод, компоненты нержавеющей стали (Fe, Ni, Cr), диоксид кремния (бой фарфоровых шаров) и т.д. Сами ценные компоненты (платина и рений) присутствуют как в металлической, так и в сульфидных формах, а также в виде сложных комплексных соединений, в состав которых входит углерод, кислород и сера. Нередко при выгрузке отработанных катализаторов происходит смешивание различных типов катализаторов, отличающихся по содержанию металлов платиновой группы (МПГ) и составу носителя. Таким образом, задача определения количества ценных компонентов в партии отработанных катализаторов становится еще более сложной. В связи с этим, корректный отбор средней пробы и выбор метода аналитического контроля драгоценных металлов очень часто определяют успешность коммерческих сделок по продаже/покупке и переработке катализаторов.

В работе проведено сравнение результатов определения платины, полученных разными аналитическими методами, в пробах нескольких типов катализаторов.

Разработана методика анализа проб отработанных катализаторов нефтехимии, основанная на последовательном разложении проб в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и смеси HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с последующим определением платины и рения в полученных растворах методом ICP-MS. Методика позволяет анализировать различные марки катализаторов, их смеси и отходы, образующиеся в процессе регенерации катализаторов. Матричные компоненты и сопутствующие элементы,

вносимые как при производстве, так и при эксплуатации катализаторов, не оказывают влияния на результат определения платины.

Показано, что спектрофотометрический метод (СФМ) определения платины в отработанных алюмоплатиновых катализаторах, рекомендованный для паспортизации партий катализаторов, а также для арбитражных анализов, не является универсальным. Он имеет ряд ограничений по содержанию сопутствующих примесей – в частности углерода, кремния, рения, олова, кадмия, молибдена, железа. Для достоверной оценки возможности использования метода СФМ требуется проведение предварительного анализа, например, РСФА, а также обязательное определение массовой доли рения для корректного учёта его влияния при определении массовой доли платины. Кроме того, для исключения влияния присутствия твердой фазы в растворе на результат определения платины, необходимо обязательное их центрифугирование перед измерением оптической плотности.

## СОРБЦИОННО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УЛЬТРАОСНОВНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

**А.С. Дубенский<sup>1</sup>, И.Ф. Серегина<sup>1</sup>, В.А. Даванков<sup>2</sup>, М.А. Большов<sup>1,3</sup>**

*<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

*<sup>3</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия  
alexchem206@gmail.com*

Количественные характеристики распределения благородных металлов (БМ) в геологических объектах используются для изучения глубинных тектонических и магматических процессов, которые привели к формированию месторождений полезных ископаемых. В связи с этим анализ БМ на уровне их кларковых содержаний весьма актуальная задача. При переведении твердой пробы в раствор концентрация БМ снижается до уровня нг/л, что вызывает трудности при анализе БМ даже таким высокочувствительным методом как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). В связи с этим необходима стадия разделения и концентрирования.

Наиболее привлекательным является сорбционное концентрирование. В данной работе в качестве сорбентов были использованы неполярные сверхсшитые полистиролы («Стиросорбы») и малополярные сорбенты с привитыми этилендиаминными группами («Strata»). БМ извлекали в виде ионных ассоциатов их хлорокомплексов с различными аминными реагентами (бензиламинами, трибутиламин, производные пиридина). Выбраны оптимальные условия для количественной сорбции Ru, Pd, Ir, Pt и Au. Найдены десорбирующие растворы для обратимого извлечения БМ с поверхности неполярных (спиртовые растворы соляной кислоты) и малополярных (водные растворы тетрабората натрия или аммиака) сорбентов.

Изучено влияние порообразующих и сопутствующих элементов на извлечение БМ из растворов горных пород. Исследованы возможные спектральные интерференции при проточно-инжекционном МС определении БМ на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500 °С в растворах с высоким содержанием солей или углерода.

Выбран наиболее оптимальный способ разложения ультраосновных горных пород (сплавнение в сульфидно-никелевый штейн). Правильность разработанной процедуры пробоподготовки подтверждена анализом стандартных образцов состава пироксенитов, перидотитов и хромитов. Найденные значения совпадают с аттестованными в пределах доверительного интервала. Пределы обнаружения составляют 0,3 нг/г (Ru) – 4,0 нг/г (Au).

**АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ  
РАЗРЕШЕНИЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В ПРИРОДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ, СВЯЗАННЫХ С АКТИВНЫМ ВУЛКАНИЗМОМ  
(НА ПРИМЕРЕ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ)**

**С.Б. Заякина<sup>1</sup>, Г.Н. Аношин<sup>1,2</sup>, Ф.П. Леснов<sup>1</sup>, А.С. Шавекин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СОРАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия*

zayak@igm.nsc.ru

Согласно имеющимся данным в растворах из гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Камчатки и Курильских островов были обнаружены элементы платиновой группы (ЭПГ), Au, Re. [1-2]. Эти данные свидетельствуют об актуальности постановки специальных исследований с целью разработки эффективных способов извлечения благородных металлов (БМ) из растворов гидротермальных и других источников посредством их накопления в различных сорбентах.

Эксперименты проводились в летний период 2011–2014 г. на гидротермальных источниках, функционирующих вблизи действующих вулканов Курильских островов: на Камчатке вблизи вулкана Мутновский, на острове Итуруп вблизи вулкана Барановского и на острове Кунашир вблизи вулкана Менделеева. В качестве сорбента применяли цеолит.

Пробы сорбентов из проточных накопителей проанализированы с применением количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа методом просыпки-вдувания на автоматической установке «Гранд-Поток», которая разработана фирмой ВМК «Оптоэлектроника» (г. Новосибирск). Установка позволяет проводить эмиссионный спектральный анализ твердофазных дисперсных проб как в обычном интегральном режиме, так и «сцинтилляционным» способом, что обеспечивается специальным дополнением в программе «Атом».

В результате исследований установлено, что в растворах гидротермальных источников вблизи действующих вулканов Курильских островов в различных концентрациях присутствуют благородные металлы.

[1] *Бортникова С.Б., Гавриленко Г.М., Бессонова Е.П., Лапухов А.С.* Гидрогеохимия термальных источников вулкана Мутновский (Южная Камчатка) // *Вулканология и сейсмология*. 2009. № 6. С. 1-18.

[2] *Леснов Ф.П., Аношин Г.Н.* Соотношение содержания рения и элементов платиновой группы в породах, рудах и минералах мафит-ультрамафитовых ассоциаций // *Доклады РАН*. 2011. Том 417. № 2. С. 228-214.

**АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ С ДУГОЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА  
И ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ TELEDYNE LEEMAN LABS.  
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ОТБОРА И ПОДАЧИ ПРОБ  
ДЛЯ ICP-OES И ICP-MS**

**Каменщиков А.Е.**

*ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ», Москва, Россия*

*info@lab-test.ru*

Атомно-эмиссионная спектрометрия – один из наиболее распространённых, высокочувствительных и экспрессных методов одновременного количественного определения как основных компонентов, так и примесей в веществах самой различной природы, в том числе высокочистых металлах и сплавах.

Спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Химические влияния и матричные эффекты практически отсутствуют. Такие приборы позволяют анализировать более 70 элементов одновременно и с высокой точностью. Таким образом, данный метод справедливо занимает одно из главных мест в современной аналитической лаборатории. Наиболее эффективным решением задач определения ультранизких содержаний примесей в твердых веществах является атомно-эмиссионный спектрометр с дугой постоянного тока в качестве источника атомизации и возбуждения. Данный метод является крайне актуальным в области особо чистых материалов, так как характеризуется рекордно низкими пределами обнаружения. При этом в отличие от метода ICP, данный метод в большинстве случаев не требует перевода пробы в раствор. Возвращаясь к спектрометрам ICP, как эмиссионным, так и масс-спектрометрам (ICP-MS), необходимо отдельно представить различные системы подачи пробы, позволяющие автоматизировать проведение анализа, увеличить его производительность, точность, снизить пределы обнаружения.

Особое место среди систем ввода пробы занимают системы лазерной абляции. Их эффективность особенно ярко демонстрируется в сочетании с масс-спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой.

# РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХСТРУЙНОГО ПЛАЗМОТРОНА

**А.В. Купцов<sup>1</sup>, А.И. Сапрыкин<sup>1,2</sup>, С.Б. Заякина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Новосибирск, Россия.*

*kuptsov@niic.nsc.ru*

Актуальность определения низких содержаний благородных металлов (БМ) в геологических и природных объектах постоянно растет. Наиболее востребованы экспрессные методы, не требующие процедуры пробоподготовки с переводом пробы в раствор, с пределами обнаружения на уровне кларковых содержаний БМ ( $10^{-6}$ – $10^{-7}$  %). Одним из таких методов является метод дугового скинтилляционного эмиссионного спектрального анализа (ДПТ-СЭСА) [1]. В нашей работе были оценены аналитические возможности спектрального комплекса, состоящего из спектрометра «Гранд» и двухструйного дугового плазматрона (ДДП). ДДП имеет высокую мощность до 15 кВт, что дает возможность прямого анализа порошковых проб. Ожидается, что применение ДДП позволит снизить пределы обнаружения БМ по сравнению с ДПТ.

В ходе работы были выбраны условия получения и регистрации скинтилляционных спектров, выбраны способы обработки полученной спектральной информации, установлена связь скинтилляционного эмиссионного сигнала с размером частиц БМ и влияние размера частиц на результаты анализа. Разработана методика ДДП-СЭСА анализа порошковых проб горных пород, руд и продуктов их переработки для определения валовых содержаний золота, серебра, платины и палладия.

Отработку методики анализа выполняли с использованием стандартных образцов состава руд с различным матричным составом и содержанием БМ. Разработанная методика позволяет определять концентрации БМ в диапазоне  $10^{-7}$ – $10^{-3}$ % мас. Методика была опробована на образцах месторождения Зун-Холба и сорбентах, инфильтрованных растворами из термальных источников вблизи вулканов Курильских островов и Камчатки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту КПФИ РАН II.2П/V.45-2*

[1] Шабанова Е.В., Бусько А.В., Васильева И.Е. Дуговой скинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порошковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1, ч. II. С 24–33.

## НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС

**В.А. Лабусов<sup>1,2,3</sup>, В.Г. Гаранин<sup>1,4</sup>, И.А. Зарубин<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия*  
info@vmk.ru

<sup>2</sup>*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия*

<sup>4</sup>*Конструкторско-технологический институт вычислительной техники СО РАН,  
Новосибирск, Россия*

Внедрение систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения в атомно-эмиссионный спектральный анализ сделало этот метод одним из самых информативных и экспрессных многоэлементных методов анализа. Свой вклад в этот успех внесли и многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) [1]. В настоящее время в аналитических лабораториях работают более 450 комплексов атомно-эмиссионного анализа с анализаторами МАЭС.

При установке анализаторов МАЭС на существующие в аналитической лаборатории спектральные приборы вместо фотопластинок или ФЭУ часто удаётся расширить рабочий спектральный диапазон этих приборов, увеличить их разрешающую способность и светосилу, а также снизить уровень фона. Однако максимальный эффект по спектральному диапазону, разрешению и светосиле достигается в случае создания новых спектрометров, оптимизированных под анализатор МАЭС. На основе этих спектрометров созданы новые комплексы для атомно-эмиссионного спектрального анализа: спектральные комплексы «Гранд-Глобула», «Гранд-Кристалл» и «Экспресс» с дуговым и искровым разрядом для анализа порошков методом испарения из канала графитового электрода, а также металлов; спектральный комплекс «Гранд-Поток» для экспресс-анализа порошков методом просыпки-вдувания; вакуумные спектрометры «Гранд-Эксперт» и «Фаворит» для экспресс-анализа металлов и сплавов; спектральный комплекс «Экспресс-Ойл» для прямого анализа масел; пламенный спектрометр «Павлин» для определения натрия, лития, калия, кальция, бария, цезия, рубидия в растворах; установка искрового пробоотбора «Аспект» для анализа металлических образцов с помощью ИСП-АЭС и ИСП-МС. «Гранд-Поток» с быстродействующим анализатором МАЭС является комплексом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа с пределами обнаружения драгоценных металлов 0,1 г/т и ниже. Все комплексы с МАЭС являются средством измерения массовой доли определяемых элементов состава веществ и материалов (№ 33011-11 в Госреестре средств измерения РФ).

[1] Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II.

**ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ  
СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ  
ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

**В.Н. Лосев<sup>1</sup>, Е.В. Елсуфьев<sup>1</sup>, О.В. Буйко<sup>1</sup>, А.К. Трофимчук<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»  
Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина  
yelsufyevev@gmail.com*

Широкое распространение в анализе платиновых металлов получили серосодержащие реагенты, так как халькогены характеризуются высоким сродством к ионам платиновых металлов. Кроме платиновых металлов с серосодержащими лигандами взаимодействуют в определенных условиях ионы цветных и тяжелых металлов, образующие нерастворимые сульфиды. Высокое сродство платиновых металлов к серосодержащим лигандам предполагает высокую эффективность использования реагентов с целью разделения экстракционным и сорбционным методом. Сорбционное концентрирование с использованием кремнеземов, химически модифицированных серосодержащими группами, давно используется для определения платиновых металлов.

Серосодержащие химически модифицированные кремнеземы могут быть получены тремя основными способами. К первому относятся взаимодействия готовых форм химических модификаторов с кремнеземом в среде органических растворителей. Вторым является, способ химической «сборки», позволяющий получать большое разнообразие функциональных групп. К последнему способу относится – химическое превращение привитых серосодержащих групп.

На примере полученных сорбентов с меркапто-, сульфидными, дисульфидными, тетрасульфидными, дитиооксамидными группами было показано, что данные сорбенты извлекают ионы платиновых металлов из 0,1-4 М HCl, а ионы цветных металлов в диапазоне pH 4–8. Изучено влияние природы функциональных групп, концентрации привитых функциональных групп, физико-химические характеристики кремнеземов, наличие лабилизирующих агентов в растворе на сорбционное концентрирование. Образующиеся комплексные соединения ионов платиновых металлов характеризуются специфическими физико-химическими свойствами, что позволяет проводить их разделение и определение.

## О ПОТЕРЯХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КУПЕЛИРОВАНИИ

**А.В. Мандругин**

Центральный научно-исследовательский геологоразведочный институт  
цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ), Москва, Россия  
mandrugin@mail.ru

Купелирование – одна из стадий пробирного анализа, являющегося основным методом определения золота и серебра в рудах. Известно, что в процессе купелирования неизбежны потери благородных металлов (БМ). Причины потерь обсуждаются, например, в [1, 2]. В [3] сделано предположение, что основной причиной потерь является растворение БМ в расплавленном оксиде свинца (глёте), причем концентрация БМ в глётке в каждый момент времени определяется константой распределения:

$$K = C^{\text{мет.}} / C^{\text{глёт}} \quad (1),$$

где  $C^{\text{мет.}}$  и  $C^{\text{глёт}}$  – концентрация БМ в фазах расплавленного свинца и глётки соответственно. Однако приведенные в [3] уравнение и его решение являются ошибочными.

Составим уравнение, описывающее купелирование бинарного сплава. Пусть в некоторый момент времени расплав содержит  $x$  молей свинца и  $y$  молей БМ, например, серебра. Одновременно сплав контактирует с тончайшей пленкой, состоящей из  $dx$  молей глётки, образовавшегося из такого же количества свинца, и  $dy$  молей растворенного в нём серебра. Мольная концентрация серебра составит: в металлической фазе  $C^{\text{мет.}} = y/(x+y)$ ; в фазе глётки  $C^{\text{глёт}} = dy/(dx+dy)$ . Подставляя эти выражения в (1), получаем дифференциальное уравнение

$$ydx + [(1-K)y - Kx]dy = 0,$$

решение которого при начальных условиях  $x = x_0$  и  $y = y_0$ , имеет вид:

$$(x+y)/(x_0+y_0) = (y/y_0)^K.$$

Переходя к новым переменным: степень купелирования  $\alpha = (x_0-x)/x$  ( $0 < \alpha < 1$ ) и относительные потери серебра  $\beta = (y_0-y)/y_0$ , получаем зависимость:

$$\alpha = 1 - \frac{(1-\beta)^K - \mu_0(1-\beta)}{1-\mu_0},$$

где  $\mu_0$  – мольная доля серебра в исходном сплаве. График этой зависимости в точности воспроизводит экспериментально полученную кривую, приведенную в [1, 2]. Данный факт следует рассматривать, как подтверждение того, что растворение БМ в расплаве глётки является основной причиной их потерь при купелировании. Подставив в это выражение  $\alpha = 1$ , получим формулу для расчета потерь серебра по завершению купелирования:

$$\beta = 1 - \mu_0^{\frac{1}{K-1}}.$$

На основании этого выражения и данных [1] по потерям серебра можно оценить величину константы распределения для серебра:  $K = 230$ .

При одновременном присутствии золота и серебра в свинцовом сплаве, серебро оказывает защитное действие по отношению к золоту за счет того, что на заключительной стадии купелирования образуется золотосеребряный сплав, а не чистое золото, что эквивалентно замораживанию купелирования золото-свинцового сплава перед заключительной стадией купелирования, на которой потери наибольшие.

[1] Э.Е.Бегби. Пробирное искусство. ОНТИ-НКТП, М., 1937. 105 стр.

[2] И.Н.Плаксин. Опробование и пробирный анализ. ГНТИ ЧЦМ, М., 1947. 268 стр.

[3] С.Б. Макаров, С.Б. Макаров, В.А. Горонков. «Изучение процесса купелирования» // Тр. ЦНИГРИ. 1988. Вып. 226. Стр. 91–100.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

**И.С. Остапчук<sup>1</sup>, Е.Л. Парамонова<sup>2</sup>, И.Г. Тарасова<sup>2</sup>, В.А. Коротков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия  
src@gidrometall.ru

<sup>2</sup>ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия  
vakor@nickel.spb.ru

Высокая цена драгоценных металлов (ДМ) и рост их потребления привлекли особое внимание к переработке вторичного и техногенного сырья, в том числе и катализаторов на основе карбида кремния.

По мнению авторов, лучшим способом определения ДМ в катализаторах является сочетание методов пробирного и химического коллектирования: тигельная плавка пробы на никелевый штейн с последующим селективным его растворением. Тигельная плавка катализаторов на никелевый штейн необходима не столько для обогащения пробы, сколько для удобного и полного ее растворения, т.к. многие типы катализаторов, в том числе и на основе карбида кремния, не растворяются в кислотах и их смесях.

Не все лаборатории, занимающиеся определением ДМ, способны выполнить эти достаточно сложные методы коллектирования, поэтому для разложения проб приходится использовать химические методы - сплавление с различными плавнями. Описано сплавление проб катализаторов с пиросульфатом натрия при температуре 800–850 °С [1]. Процесс сопровождается выделением значительного количества серного ангидрида, вспениванием и разбрызгиванием расплава. Несмотря на высокую температуру, пробу не всегда удается разложить полностью. Гидроксиды натрия или калия также недостаточно эффективны для разложения карбида кремния. Полностью пробы карбида кремния вскрываются плавлением с пероксидом натрия, но процесс проходит очень активно с неконтролируемым повышением температуры реакционной смеси, что зачастую сопровождается разрушением алуноводых тиглей.

В настоящей работе использован метод плавления навески массой 0,5–0,7 г с 8–10 кратным количеством смеси гидроксида и пероксида натрия, быстро и полностью вскрывающей любые объекты анализа. Добавление щёлочи к пероксиду натрия позволяет получить более управляемый процесс сплавления. Сплав, как правило, растворяют в разбавленной соляной кислоте, при этом основная масса кремнекислоты коагулируется и выделяется в виде студенистого гидрогеля [2]. Оставшаяся в коллоидной форме кремнекислота препятствует фильтрованию раствора, поэтому ее необходимо осадить дегидратацией. Дегидратация кремнекислоты является длительной, требующей постоянного внимания, операцией. При выпаривании раствора, содержащего значительное количество хлористого натрия, кристаллы соли образуют корку, вызывающую неравномерное кипение. Чтобы исключить «выброс» раствора, операцию необходимо выполнять при слабом нагревании, т.е. достаточно долго, иногда несколько дней. Для ускорения процесса выпаривания сплав необходимо растворять в минимальном объеме концентрированной соляной кислоты, при этом образуются очень мелкие кристаллы хлористого натрия, раствор кипит равномерно, время выпаривания сокращается до 1–2 часов. Для безопасности анализ выполняют во фторопластовых стаканах. Прямое измерение ДМ в полученном растворе нежелательно вследствие влияния высоких концентраций матричных элементов (натрий, алюминий).

Для отделения ДМ от матричных компонентов раствора использован известный метод соосаждения ДМ на свежевосстановленном теллуре, восстановитель – раствор хлорида олова (+2). Раствор, содержащий осадки теллура и кремнекислоты, фильтруют. Осадок растворяют в смеси «царской водки», хлорной и плавиковой кислот, переносят раствор в мерную колбу, измеряют концентрации ДМ.

Предложенная методика может быть использована для определения платиновых металлов и в других продуктах. Правильность результатов анализа проверена внешним контролем в ИАЦ ООО «Институт Гипроникель» с использованием сочетания пробирного и химического коллектирования.

[1]. Т.М. Малютина и др. Определение платины и палладия в отработанных катализаторах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой после вскрытия пробы высокотемпературным сплавлением. /Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. №1. С. 4 – 7.

[2]. И.М. Кольггоф, Е.Б. Сендел. Количественный анализ. - М.: Госхимиздат, 1946. – 824с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АФФИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП С ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИЕЙ

**В.Е. Сёмочкин, Ю.В. Талдонов, Л.П. Житенко, С.Б. Пахомова**

*Гохран России, Москва, Россия*

prokurovvs@mail.ru

Для анализа аффинированной платины разработаны и применяются ряд ГОСТ на методы анализа. Применение того или иного метода зачастую обусловлено главным образом тем аналитическим оборудованием, которым обладает аналитик.

Анализ аффинированной платины по ГОСТ Р 52519-2006 «Платина. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой» имеет ряд недостатков. Данный метод предусматривает отбор металла от слитка сверлением с дальнейшим растворением стружки, а также приготовление в несколько стадий градуировочных растворов из чистых материалов, либо приготовление образцов для градуировки путем растворения стандартных образцов платины. Эти способы приготовления градуировочных растворов требуют значительных затрат времени, контроля чистоты реактивов, воды и посуды, наличия вспомогательного оборудования. Процедура сверления приводит к потере слитками товарного вида.

При наличии приставки искрового пробоотбора и качественных стандартных образцов платины, толщиной более 0,5 мм становится возможным избежать этих трудностей, путем построения калибровки и анализа проб в металлическом виде.

Для отбора проб использовалась модернизированная электроискровая приставка Spark 10 SETAC. Измерения проводились на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Optima 3000 DV фирмы Perkin Elmer.

Для построения градуировочной зависимости в плазму потоком аргона вводились металлические частицы, отобранные на электроискровой приставке. Поверхность образца обыскривали для удаления поверхностных загрязнений. Определяли элементы примеси, аттестованные в ГСО 7351-97 состава платины (комплект Пл-35).

Предварительные результаты, полученные при анализе аффинированной платины, позволяют сделать вывод о том, что применение искрового пробоотбора при анализе дает возможность получать результаты, сравнимые с аттестованными значениями с точностью, не хуже установленной ГОСТ. Применение электроискрового пробоотбора уменьшило потерю металла при анализе. При обыскривании платинового образца около 3 минут, что достаточно для его анализа, потеря массы металла составляет порядка 0,005 гр.

## ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЗОЛОТА, СВЯЗАННОГО С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

**А.Ф. Сметанников<sup>1</sup>, Э.М. Седых<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Горный институт УрО РАН, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия  
tm\_djucha@mi-perm.ru

Анализ соединений благородных металлов (БМ), связанных с органическим веществом (ОВ), атомно-спектральными методами, представляет трудности, ввиду особенностей минерализации проб, приводящей к потере БМ [1].

Использование хлороформной и спиртобензольной экстракции при изучении ОВ сапропелевого типа (в соляных породах), автоклавного вскрытия вытяжек и сорбционного концентрирования, позволило идентифицировать органические соединения (ОС) БМ, связанные с ХБ и СББ битумоидами [2]. Разработан метод определения ОС БМ в породах различного состава с подшихтовкой хлоридами [3]. Таким способом были проанализированы ОС Pd, Pt, Au в солях, черных сланцах медистых песчаниках [4].

Было проведено определение содержания Au (табл. 1) в битуминозных известняках, алевролитах содержащих ОВ и корах выветривания по алевролитам различными методами – атомно-абсорбционным (ААС), пробирно-масс-спектрометрическим (ПМС) и пробирно-масс-спектрометрическим с подшихтовкой NaCl (ПМС).

**Таблица 1. Содержание золота в пробах, г/т**

Проба	Состав	Метод анализа			
		ААС	ПМС	ПМС с NaCl, прямое определение	ПМС с NaCl, пересчет
1	Известняк	0,098	1,26	0,17 +20% NaCl	0,20
2	Алевролит	0,22	1,76	2,10 +48% NaCl	3,11
3	Кора	0,054	0,85	3,68 +30% NaCl	4,78

Как видно из таблицы преимущество подшихтовки хлоридами очевидно. Пробы, не содержащие карбонатов, показывают содержание в 2–5 крат большее. В пробе известняков содержание наоборот меньше, очевидно в силу того, что взаимодействие карбоната и NaCl при температуре пробирной плавки способствует потерям Au. Следует вывод, что в случае карбонатных проб в качестве элемента хлоринатора необходимо применять другие соединения, содержащие хлор.

[1]. Э.М.Седых, А.Ф.Сметанников, Л.Н.Баных, Т.Б.Юдна, С. Н.Шанина./ Использование электротермического атомно-абсорбционного метода для определения золота, платины, палладия и форм их нахождения в соляных породах Верхнекамского месторождения. Заводская лаборатория, 2007, том 73, № 7, с. 6–10

[2]. А.Ф. Сметанников, С.Н. Шанина Благородные металлы в солях Верхнекамского месторождения // Записки Российского минералогического общества. - 2006. - № 3. - С. 61–65.

[3]. А.Ф. Сметанников, Б.Л. Серебряный, А.Е. Красноштейн. Способ качественного и количественного определения органических соединений благородных металлов в породах различного состава / Сметанников А.Ф., // Патент № 2354967. Зарегистрирован 10.05.2009.

[4]. А.Ф. Сметанников, С.Н. Шанина. Проблема органических соединений благородных металлов в породах различного состава// Материалы III всероссийского совещания по органической минералогии. Черноголовка, 2013.

## **ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

**И.Г. Тарасова, И.С. Остапчук, Е.Л. Парамонова**  
*ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия*  
src@gidrometall.ru

Для определения золота в различных продуктах разработаны и аттестованы десятки методик. Лаборатория аналитического контроля ООО «НИЦ «Гидрометаллургия» в своей работе использует накопленный опыт.

Но, в связи со спецификой технологических исследований центра, сотрудникам лаборатории приходится иметь дело с различными технологическими продуктами и ограниченной массой материала пробы для количественного химического анализа (КХА). Зачастую повторить анализ невозможно. Поэтому используются методы разложения и измерения, не описанные в аттестованных методиках на КХА и гарантирующие точные результаты.

В ЛАК разработаны методики определения золота и драгоценных металлов (ДМ) в интервале концентраций от 0,002 г/т до десятков процентов в горных породах, рудах и продуктах их переработки (шлаках, кеках, шламах, концентратах платиновых металлов), в сорбентах, катализаторах, технологических растворах и т.д.

Необходимо отметить, что в зависимости от подготовки пробы к измерению, методики предусматривают определение из одной навески всех ДМ (кроме осмия), а также мышьяка, сурьмы, меди, цинка и других цветных металлов. Способ измерения определяемых элементов выбирают, учитывая концентрации элементов и матрицу пробы: атомно-абсорбционное с пламенным или электротермическим возбуждением, атомно-эмиссионное с ИСП, масс-спектрометрическое с ИСП.

Накоплены данные в широком диапазоне концентраций определяемых компонентов в продуктах технологического передела.

## ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ЗОЛОТА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.Г. Хомутова<sup>1</sup>, Л.П. Житенко<sup>2</sup>, М.А. Гольдштрах<sup>2</sup>, О.И. Останина<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Московский технологический университет*

*(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия*

*khomutova@mail.ru*

*<sup>2</sup>Гохран России, Москва, Россия*

*zhitenko@bk.ru*

В докладе обсуждаются основные задачи в области стандартизации методов анализа золота, платиновых металлов и их сплавов.

В настоящее время действуют устаревшие по составу требований, а также по оформлению национальные стандарты на методы анализа сплавов благородных металлов. Прежде всего, это стандарты на методы анализа ювелирных сплавов золота. Необходимо их пересмотреть или в ряде случаев разработать новые стандарты на основе методов анализа, которые используются в современных лабораториях.

Недавно введена поправка в закон «О драгоценных металлах и драгоценных камнях», в соответствии с которой золото с массовой долей основного металла 99,5 % относится к аффинированному золоту. Такая марка золота существует в стандартах ASTM. Предполагается, что данная марка золота будет введена в национальный стандарт на золото аффинированное, поэтому необходимо разработать национальный стандарт на методы анализа этой марки золота.

В новой редакции национального стандарта «Золото аффинированное. Технические условия» будет введена еще одна марка золота аффинированного для массовой доли 99,9 %. Для этой марки золота отсутствует национальный стандарт на метод анализа и необходима его разработка и принятие.

Актуальна проблема переработки национальных стандартов на методы анализа аффинированных рутения, родия, иридия, осмия.

Разработку указанных национальных стандартов следует проводить с использованием аттестованных методик аналитических лабораторий российских аффинажных заводов, а также с учетом методик, включенных в международные стандарты и стандарты ASTM.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 3**

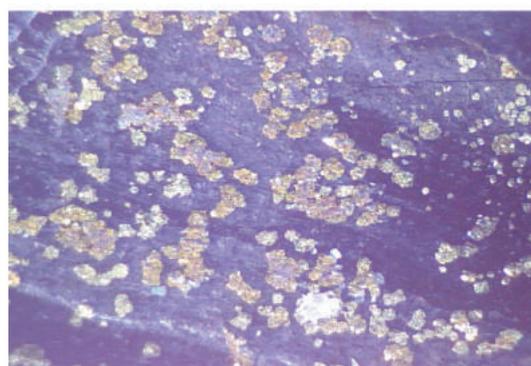
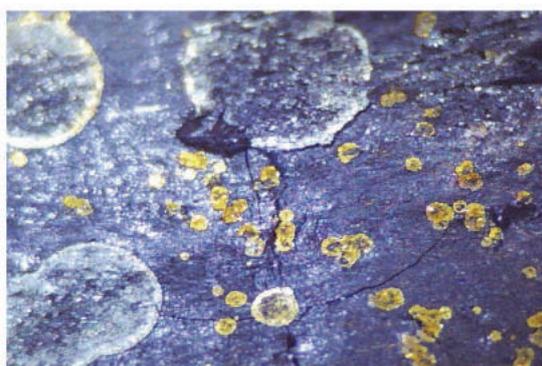


## ЗОЛОТО И ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УГЛЯ КАЗАХСТАНА

**К.Ж. Айбеков, Л.И. Василенко, Н.Г. Каменский, А.А. Поярель, Г.А. Шевелев**  
*ТОО «Два Кей», Алматы, Республика Казахстан*  
*ТОО «Центр Консалтинг», Алматы, Республика Казахстан*  
german@2k.kz

Угольные месторождения с начала XX века рассматриваются как потенциальный источник благородных и редких металлов /1,2/. По разным источникам открыты месторождения угля с аномально высокими содержаниями Au, Ge, Sc, REE, Nb, Ta и других редких и ценных металлов.

В работе проводится оценка содержания золота в бурых углях месторождения Шоптыколь. Измерения состава бурого угля проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре РЛП 21, позволяющем определять химические элементы в рудах и других материалах от Al до U с пределами обнаружения от 0,5 % для легких элементов и до 0,00005 % для Ag. Пробы угля отбирали с нижней части пласта на границе с подстилающей породой. При изучении отдельных частей угля в оптический электронный микроскоп на поверхности образцов были обнаружены включения желтого и светлого цвета. Форма практически всех включений является круговой. При увеличении 100 и более по периферии включений просматриваются очень мелкие яркие пятна, размер которых составляет порядка 1 мкм. Для их подробного рассмотрения необходимо разрешение матрицы микроскопа до 5 мп. или более. Включения сравнительно легко соскабливаются с поверхности угля. По анализу соскоба были найдены Au, Ag, As, Fe, что может указывать на арсенипирит, пирит.



Светлые и желтые включения на поверхности угля

Оценка размеров включений составляет от 50 мкм до 1 мм. Включения концентрируются на поверхности образцов, если их разламывать по трещинам. Концентрация включений может достигать десятка и более на см<sup>2</sup>. Включения имеют очень малую толщину и, как следствие, малую массу. На включениях диаметром от 100 мкм и более по центру просматривается основа. Заполнение веществом площади включения очень неоднородно. Некоторые включения окрашены в цвета побежалости, по которым сделана средняя оценка толщины слоя вещества, которая оказалась от 0,45 мкм до 0,65 мкм для включений диаметром порядка 100 мкм.

При такой толщине масса вещества во включениях может составлять от 0,0001 г до 0,00001 г. При средней плотности вещества включения  $12 \text{ г/см}^3$  (между золотом и пиритом) и плотности бурого угля от  $0,5 \text{ г/см}^3$  до  $1,5 \text{ г/см}^3$ , содержание золота может составлять от 0,01 г/т до 0,001 г/т. При сжигании такого угля и зольности 20 % степень обогащения золота может составить около 5. При этом содержание золота в золе может составить от 0,05 г/т до 0,005 г/т. Этот результат сопоставим с нашими измерениями перетертого порошка бурого угля и золы, которые дали значения  $< 1 \text{ г/т Au}$ . Данный результат сопоставим с многими литературными значениями содержания Au в различных углях мира и их золах. По вопросу о формах нахождения Au в углях нет однозначного мнения. В основном приводятся электронно-микроскопические снимки частиц в золе.

## ОБОГАЩЕНИЕ БЕДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

**О.В. Белоусов<sup>1</sup>, А.И. Рюмин<sup>2</sup>, Н.В. Белоусова<sup>2</sup>, Н.В. Гризан<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия*

ov\_bel@icct.ru

В аффинажном производстве происходит накапливание значительного количества твердых промпродуктов. Значительные количества свинца, олова, селена и теллура наряду с низким содержанием благородных металлов (до 1 % по серебру, и 0,01–0,2 по МПГ) определяют неэффективность их переработки даже в отдельном цикле аффинажного производства. В связи с этим разработка методов извлечения примесных цветных металлов и обогащение по драгоценным металлам является весьма важной задачей.

Эксперименты проводили в разработанных нами лабораторных автоклавах и в стандартном автоклавном оборудовании фирмы Büchi при температурах 80, 130 и 180 °С. В качестве реагентов использовали водные растворы азотной и уксусной кислот, водные растворы гидроксида натрия. Отношение Т:Ж = 1:3.

Использование азотной кислоты приводит к достаточно глубокому разложению осадков – до 70 %, но при этом благородные металлы (БМ) «размазываются», и достигнуть их концентрирования не представляется возможным в результате частичного растворения.

Применение уксусной кислоты позволяет достигнуть 45–55% растворения бедных промпродуктов в исследуемых растворах, главным образом, за счет растворения свинца. При этом нужно отметить, что БМ в раствор не переходят (в пределах чувствительности метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой). При использовании автоклавных технологий (закрытые системы) предотвращается контакт системы с кислородом воздуха, который может привести к частичному растворению БМ.

С ростом температуры степень разложения промпродуктов увеличивается. По данным рентгено-флуоресцентного анализа твердой фазы, наблюдается увеличение содержания драгоценных металлов (ДМ) в 2 раза в соответствии с убылью массы исходного материала.

Обработка полученных осадков после уксуснокислого растворения водным раствором NaOH приводит к дальнейшему концентрированию ДМ. Доказано, что при этом необходимо вводить в реактор формиат натрия для предотвращения растворения БМ. Установлено, что в результате проведенных экспериментов суммарное содержание ДМ возрастает до 12 %, в том числе МПГ до 1 %.

# ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ $H_2PdCl_4$

**Р.В. Борисов, О.В. Белоусов**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*  
roma\_boris@list.ru

В работе изучены электрохимические свойства моно- и биметаллических порошков на основе палладия различной степени дисперсности в солянокислых растворах  $H_2PdCl_4$ . Приведены экспериментальные данные по влиянию размеров металлического палладия на значения окислительно-восстановительных потенциалов электродов первого рода  $PdCl_4^{2-}/Pd^0$ . Существующая зависимость линейна и хорошо описывается уравнением Томсона. Исследование температурной зависимости электродных потенциалов  $PdCl_4^{2-}/Pd^0$  для высокодисперсного и компактного палладия позволило рассчитать термодинамические характеристики процесса укрупнения порошков палладия. Полученные значения хорошо согласуются с данными прямых измерений методом дифференциальной термической калориметрии.

Биметаллические наноразмерные порошки на основе благородных металлов находят широкое практическое применение. В зависимости от условий синтеза биметаллические частицы могут представлять собой механические смеси, твердые растворы или структуры по типу «оболочка-ядро». С помощью автоклавных технологий синтезированы твердые растворы Pd-Au, Pd-Rh, Pd-Ir, Pd-Pt. Показано, что значения электродных потенциалов твердых растворов в растворах  $H_2PdCl_4$  определяются поверхностной долей палладия и размерами палладий - содержащих фаз. Значения окислительно-восстановительных потенциалов механических смесей вышеуказанных систем в растворах  $H_2PdCl_4$  соответствуют паре  $PdCl_4^{2-}/Pd^0$  с учетом дисперсности палладия. При определенных условиях синтеза возможно образование на поверхности биметаллических частиц оболочки золота или платины, что подтверждено методом РФЭС. В данном случае значения электродных потенциалов в растворах  $H_2PdCl_4$  неустойчивы, что связано с отсутствием потенциалопределяющей пары.

Таким образом, предложенные в настоящей работе подходы позволяют производить оценку размеров и состава биметаллических частиц на основе палладия и могут быть использованы для структурной аттестации порошков наряду с методами ПЭМ и РФА.

## СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

**И.В. Борягина<sup>1</sup>, Т.М. Буслаева<sup>2</sup>, Е.В. Волчкова<sup>2</sup>, М.В. Воронин<sup>1</sup>, Г.В. Эрлих<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>АО «НПК«Суперметалл», Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет

(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

IrinaBoryagina@mail.ru

Для извлечения палладия из сложных по составу технологических солянокислых растворов, полученных в процессе переработки палладийсодержащих ломов и отходов, и его очистки, изучена сорбция Pd(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Fe(III) на химически модифицированном сорбенте, содержащем сульфидную серу (ХМК-S, количество привитых функциональных групп сорбента 0.2 ммоль/г, рис. 1).

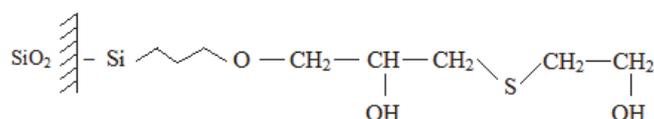


Рис. 1. ХМК-S

Сорбцию осуществляли в статических условиях, объем растворов составлял 15 мл, масса сорбента –  $0.030 \pm 0.001$  г,  $C_{M}^{исх.} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Установлено, что максимальное значение статической сорбционной емкости (ССЕ) для Pd(II) в 1М растворах HCl составляет 0.17 ммоль/г, для Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Fe(III) значения ССЕ находятся в пределах 0.02–0.05 ммоль/г. Значительного влияния концентрации соляной кислоты в исходном растворе на сорбцию ионов неблагородных металлов не выявлено, тогда как увеличение концентрации HCl приводит к понижению ССЕ Pd(II) от 0.25 ммоль/г (в 0.1М HCl) до 0.14 ммоль/г (в 10М HCl).

Исследование отделения палладия(II) от сопутствующих примесей на сорбенте ХМК-S в динамических условиях ( $C_M = 2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $C_{HCl} = 1$ М) показало, что после сорбции до 98 % ионов неблагородных элементов остаются в растворе, тогда как более 94 % Pd(II) находится в фазе сорбента. В растворах после десорбции палладия(II) 10 %-ным раствором тиомочевины в 1М HCl содержится менее 2 % от общего количества ионов неблагородных металлов, что позволяет говорить о практически полном отделении палладия(II) от сопутствующих элементов. Извлечение палладия(II) составляет свыше 90 % в зависимости условий проведения экспериментов. Сорбент был подвержен нескольким циклам сорбции-десорбции в выбранных условиях и показал стабильные результаты разделения.

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

**В.Н. Воинов<sup>1</sup>, К.П. Коник<sup>1</sup>, Е.А. Кузас<sup>2</sup>, С.В. Лобко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия

e.kuzas@ezocm.ru

Технология получения соединений родия электрохимическим способом, разработанная специалистами АО «ЕЗ ОЦМ» и ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», предполагает электрохлорирование порошка металлического родия в растворе соляной кислоты. Из полученного раствора родиевой хлористоводородной кислоты методами неорганической химии получают необходимые соединения родия: хлорид, нитрат, сульфат, фосфат и иодид.

В ходе лабораторных исследований были определены оптимальные параметры, включая тип (переменный симметричный), частоту ( $< 1$  Гц) и плотность (300–500 А/дм<sup>2</sup>) тока. Для промышленной реализации процесса разработан полностью автоматизированный электролизный комплекс (см. рисунок).



*Рис. Электролизный комплекс*

Преимущества технологии: простота; высокая производительность – не менее 200 кг по родию в год; высокая эффективность: выход годного – не менее 99,6 %.

Электрохимическая технология получения соединений родия может быть использована предприятиями, занимающимися производством автомобильных катализаторов и ювелирным делом.

**ОЧИСТКА ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ  
ОТ ПРИМЕСЕЙ НЕДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРЕПЛАВОМ В ТИГЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ**

**А.В. Ермаков, П.А. Матюхин, С.В. Пушкарь, М.Е. Попцов**  
*АО «Уральские Инновационные Технологии», Екатеринбург, Россия*  
office@pm-ural.com  
science-uit@pm-ural.com

Рассмотрена возможность очистки палладия от примеси алюминия при пирометаллургическом аффинаже в двухслойном прессованном тигле, внутренний слой которого был изготовлен из оксида циркония, стабилизированного 10 % оксида кальция, а наружный – из периклаза. Прессованный тигель замуровывался в плазменно-керамический тигель с помощью периклазовой набивной массы. Плавки в количестве 18 шт. вели при температуре 1580–1600 °С в индукционной печи ИПУ–100, средняя частота которой позволяет активно перемешивать расплавленный металл.

Примеси алюминия в палладии могут находиться в виде оксидных включений, которые вымываются расплавом из стенок тигля, а также в виде металлической примеси, восстановленной из оксида алюминия при взаимодействии его с углеродом.

Установлено, что при введении активного флюса и выдержки расплава на воздухе при температуре до 1600 °С происходит снижение концентрации алюминия в палладии до допустимых значений уже через 5 минут. Отбор проб проводили через 1, 5, 10 и 15 минут после расплавления металла, из них первые три пробы были огнежидкие, а последняя отбиралась от слитка после разливки металла.

Сделана оценка влияния времени выдержки на процесс удаления магния и других примесных элементов, попадающих в расплав на стадии обмывочных плавков.

Также были проведены работы по пирометаллургическому аффинажу платинового порошка, извлеченного из отработанных катализаторов нефтехимических производств. В результате плавления платины в периклазовых тиглях ее концентрация возрасла от 88–95 % в исходном порошке до 99,6–99,9 % в полученном слитке, содержание большинства примесей недргоценных металлов снизилось в 25–70 раз.

На растровом электронном микроскопе XL-30 были проведены исследования образцов периклазовых тиглей после плавки платинового порошка. При продолжительности плавки 40–50 минут происходила значительная эрозия стенок периклазового тигля в результате воздействия агрессивных шлаков. Проникновение шлака через поры отмечается практически на всю толщину прессованного тигля.

## ТЕХНОЛОГИЯ РАСТВОРЕНИЯ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО МПГ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ

**К.П. Кони́к<sup>1</sup>, Е.А. Куза́с<sup>2</sup>, С.В. Лобко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия

e.kuzas@ezocm.ru

Сырьё, содержащее МПГ (шлиховая платина, концентраты металлов платиновой группы и др.), как на российских, так и на зарубежных аффинажных предприятиях перерабатывают с применением технологий растворения в царской водке или гидрохлорирования. Данные технологии отличает высокая интенсивность и простота. Однако они имеют и существенные недостатки. Так, при царсководочном растворении происходит выделение токсичных соединений азота, а продолжительность процесса денитрования сопоставима с продолжительностью процесса растворения. При гидрохлорировании значительные средства расходуются на обеспечение работы хлорного хозяйства предприятия. Кроме того, указанные технологии не обеспечивают полного растворения сырья за одну стадию. Приходится проводить дополнительные операции растворения и/или сплавления-растворения нерастворённого остатка.

В настоящее время в АО «ЕЗ ОЦМ» разрабатывается технология растворения сырья, содержащего МПГ, методом электрохлорирования в растворе соляной кислоты, которая придёт на смену царсководочной технологии. В ходе лабораторных исследований удалось достичь скорости растворения шлиховой платины – 1 кг/сут. При этом степень выщелачивания сырья составляет не менее 99 %. Проектируемый электрохлоратор рассчитан на переработку 25 кг шлиховой платины, имеет донный анод и две катодные камеры. Анодное пространство отделено от катодного катионообменными мембранами Nafion. За счёт применения высокоинтенсивного перемешивающего устройства, избыточного давления в камерах электрохлоратора, а также высокой температуры электролита – 80–90 °С, удастся достичь скорости растворения шлиховой платины – 20–30 кг/сут.

Новая технология лишена недостатков традиционных технологий и позволяет получать истинно солянокислые растворы, пригодные для непосредственной переработки методами жидкостной экстракции или сорбции. Высокая интенсивность технологии обеспечивается, в том числе, благодаря использованию в качестве окислителя атомарного хлора (более активного, чем двухатомный), электрохимически генерируемого непосредственно в зоне реакции, на поверхности раздела двух фаз – растворяемого металла и комплексообразователя (соляной кислоты). Простота и универсальность технологии позволяют адаптировать её для растворения фактически любого сырья благородных металлов, включая шлиховое золото и полупродукты переработки автомобильных катализаторов.

## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt(IV) И Pd(II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ

**О.Н. Кононова, Е.В. Дуба**

*Сибирский федеральный университет,*

*Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск, Россия*

*eduba@yandex.ru*

Рост потребления благородных металлов требует увеличения объемов их производства, что приводит к переработке также различных видов вторичного и техногенного сырья. Поскольку платина и палладий являются одними из основных компонентов отработанных катализаторов, их извлечение из растворов является актуальной проблемой, наиболее эффективно решаемой сорбционными методами, отличающимися высокой эффективностью и экологической безопасностью.

Целью данной работы явилось исследование совместной сорбции ионов Pt (IV) и Pd (II) макропористыми ионитами марок Purolite и СУВВЕР из свежеприготовленных и выдержанных в течение 6 месяцев солянокислых растворов. По функциональным группам изучаемые аниониты были сильно- и слабоосновными сорбентами, обладающими также комплексообразующими свойствами. Концентрации контактирующих растворов по ионам платины и палладия составляли соответственно 0,25 и 0,025 ммоль/л. Сорбцию изучаемых ионов исследовали из растворов HCl с концентрацией 0,01–4,0 моль/л. Исходная форма ионитов была хлоридная. Выбор концентраций и кислотности исходных растворов был сделан с целью приближения условий эксперимента к производственным условиям.

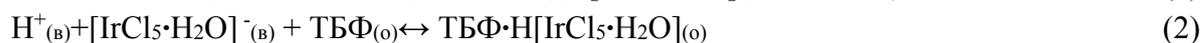
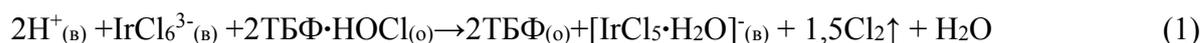
В результате исследования была выявлена высокая сорбционная способность изучаемых ионитов. Так, степень извлечения их составила для Pt (IV) 85–99 %, для Pd (II) – 74–91 %. Известно, что выдерживание растворов благородных металлов при невысокой кислотности приводит к образованию кинетически инертных комплексов, сорбционное извлечение которых обычно затруднено. Однако исследованные нами иониты практически не снижают свою сорбционную способность по сравнению с таковой при извлечении благородных металлов из свежеприготовленных растворов. Рассчитанные значения коэффициентов разделения Pt (IV) и Pd (II) намного превышают 1, что указывает на легкость их разделения при их извлечении в исследуемых условиях. Полученные результаты позволяют рекомендовать изучаемые сорбенты для извлечения платины и палладия из солянокислых растворов.

## ЭКСТРАКЦИЯ ИРИДИЯ (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ «ТРИБУТИЛФОСФАТ–ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА»

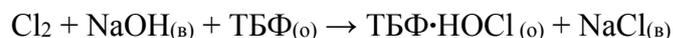
**В.И. Кузьмин, Т.И. Жидкова, Д.В. Кузьмин**

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия  
zhidkovati@gmail.com*

Разработан и исследован процесс получения хорошо экстрагируемой комплексной кислоты иридия(IV) –  $\text{H}[\text{IrCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  путем гетерогенного окисления хлоридных комплексов иридия(III) сольватом трибутилфосфата (ТБФ) и хлорноватистой кислоты (1) с одновременной экстракцией иридиевого продукта окисления трибутилфосфатом (2).

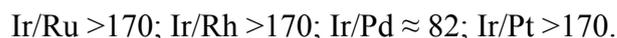


Гетерогенный окислитель  $\text{ТБФ} \cdot \text{НОСл}$  получали продувкой хлора через эмульсию трибутилфосфата в водном растворе гидроксида натрия по реакции:



Процесс протекает количественно. В органической фазе может быть получена концентрация хлорноватистой кислоты до 1–1,5 моль/л. Получаемое соединение устойчиво и не разрушается при промывке водой.

Изученный процесс обеспечивает извлечение иридия в органическую фазу за 1 контакт от 70 % до 95 % при температуре 20–25<sup>0</sup>С. Для повышения селективности извлечения иридия процесс его окисления и экстракции проводили при низкой кислотности раствора и низкой концентрации  $\text{Cl}^-$ -иона. В этих условиях остальные металлы платиновой группы слабо экстрагируются в системе с  $\text{ТБФ} \cdot \text{НОСл}$ , и их основная часть остается в водном растворе. Коэффициенты разделения иридий/МППГ составляют:



Соответственно, при реализации противоточного многоступенчатого процесса экстракции с использованием гетерогенного окислителя трибутилфосфат–хлорноватистая кислота может быть достигнуто как глубокое извлечение иридия из хлоридных растворов, так и эффективная его очистка от других металлов платиновой группы.

1. Патент РФ № 2550460 С22В 11/00 С22В 3/38. Способ извлечения иридия (III) из хлоридных растворов. Авт.: Жидкова Т.И., Кузьмин В.И., Кузьмин Д.В., Богданов В.И. Заявка № 2014105077/02, заявлено 11.02.2014. Опубликовано 10.05.2015 Бюл. № 13.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СОРБЕНТЫ НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

**Л.М. Левченко**

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

Среди углеродных материалов особое значение имеют пористые углеродные материалы (ПУМ), которые занимают важное место среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве адсорбентов. Их отличительными особенностями являются высокая специфическая удельная адсорбционная активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности в диапазоне 100–1000 м<sup>2</sup>/г и эффективный размер пор от ангстрем до сотен микрон, а также определенный гранулометрический состав от 0.5–0.7 мм до 1.6–3.2 мм.

Известно, что адсорбционные свойства углеродных материалов зависят от степени активации поверхности в результате проведения процессов модифицирования. В настоящее время модифицирование поверхности углеродных материалов проводится различными методами: физическими, электрохимическими, химическими.

Таким образом, химическое конструирование эффективного сорбента, селективного по отношению в целевому иону-примеси, сводится к решению двойной задачи – подбора углеродной матрицы с оптимальным сочетанием нано- и микроструктур, потенциально способных к образованию на поверхности активных центров (кислородсодержащих групп) и прочному химическому закреплению координационных центров на окисленной углеродной поверхности матрицы.

В работе рассмотрены способы получения модифицированных нанопористых углеродных композитов (НУМС) и адсорбционные свойства по отношению к анионам [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> при извлечении их из солянокислых растворов.

В статических условиях определены сорбционные характеристики окисленных и модифицированных (триоктиламином, октиланилином) углеродных композитов как сорбентов. Получены изотермы сорбции анионов [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> на НУМС, которые аппроксимированы по уравнениям Лэнгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что процесс сорбции анионов благородных металлов из растворов на углеродных сорбентах типа НУМС описывается эмпирическим уравнением Фрейндлиха.

С применением адсорбционных и физико-химических методов (электронной микроскопии, ИК-, КР-спектроскопии, ЭСП, РФА) обосновывается модель хемосорбции.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ

**В.В. Лозанов, Н.И. Бакланова**

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*  
lozanov.25@gmail.com

Высокая температура плавления (2443 °С), отличные механические свойства и коррозионная стойкость позволяют рассматривать иридий в качестве высокотемпературного конструкционного материала. Особое внимание уделяется созданию на его основе, так называемых, суперсплавов и интерметаллических соединений типа  $MeIr_3$ , где  $Me = Ta$  и  $Hf$ . Целью настоящей работы является исследование формирования интерметаллических соединений на основе иридия в условиях реакционного осаждения тантала и гафния из газовой фазы.

Иридий осаждали на углеродную подложку MOCVD методом при температуре 550 °С (осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганического соединения-предшественника). В качестве предшественника использовали ацетилацетонат иридия (III). На иридиевое покрытие методом RCVD (реакционное осаждение из газовой фазы) наносили металлсодержащие ( $Ta$  или  $Hf$ ) покрытия. Эксперимент проводился в изотермических условиях при температуре 1000 °С в кварцевой ампуле.

Комплексом физико-химических методов изучены морфология, фазовый и элементный состав продуктов реакции. Установлено, что в процессе реакционного осаждения из газовой фазы на металлическом иридии образуются интерметаллические соединения типа  $TaIr_3$  и  $HfIrSi$ . Предложены схемы химических реакций, описывающие образование этих соединений. Установлено влияние кварца на процессы переноса металлов через газовую фазу. Показано, что кремнийсодержащие соединения реагируют с иридием с образованием силицидов гафния и двойных силицидов  $HfIrSi$ . В то же время образование силицидов иридия в системе  $Ta-Ir$  не происходит.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00613 мол\_а.*

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И АППАРАТУРНОЕ РЕШЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

**Р.Э. Русалев, Д.В. Судаков**

*ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия*  
r.rusalev@ezocm.ru

Одной из актуальных проблем в золотодобывающей отрасли является сокращение богатой и легкообогатимой минерально-сырьевой базы и увеличение доли упорных и бедных руд.

Сложность извлечения золота из упорных руд заключается в ее сложном минералогическом составе, наличие высоких концентраций токсичных элементов таких как мышьяк, сурьма, ртуть и тонкой вкрапленности золота в минералах (золото распределено на атомарном уровне в матрице сульфидов, в основном таких минералов как пирит и арсенопирит).

Основной целью переработки упорных сульфидных руд является разрушение той самой кристаллической решетки сульфида (пирита и арсенопирита), обезвреживания токсичных элементов и раскрытия золота для последующего его извлечения на стадии цианирования.

Для достижения данной цели разрабатывается технология и аппаратурное оформление гидрохимического окисления упорных сульфидных концентратов.

Новизна технологии заключается в окислении перерабатываемого материала кислородом и азотной кислотой в замкнутом объеме с регенерацией основного реагента в автогенном режиме.

Лабораторные испытания проводились на лабораторной установке объемом 20 литров, производительностью 2 кг/час.

Получены результаты по расходу азотной кислоты 116,3 кг/тонн без регенерации и 51,2 кг/т с регенерацией; расход кислорода составляет 0,715 м<sup>3</sup>/кг пирита.

Практическое и экономическое осуществление этого процесса возможно в том случае, если он будет проводиться в замкнутом технологическом цикле с многократной рециркуляцией нитрозных газов.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВИЧНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ГЕНЕРАТОРА

**А.Н. Скобелев, А.С. Парий, А.Л. Миронов, Р.Э. Русалев**

*ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия*  
skobelev.nedra@gmail.com

Дезинтеграция минерального сырья является основной технологической операцией в процессе рудоподготовки. Классическая технология рудоподготовки подразумевает глубокое измельчение или доизмельчение все рудной массы до крупности менее 0,074 мм. Для этого чаще всего применяются шаровые мельницы, которые вносят основной вклад в увеличение производственных затрат в технологический цикл обогащения в связи с их высоким энергопотреблением.

Для изменения данной ситуации создается энергоэффективная технология и оборудование рудоподготовки для извлечения драгоценных металлов из бедного и упорного минерального и техногенного сырья. Решение заключается в селективном измельчении сростков драгоценных металлов с породой и минералами с применением гидродинамического ультразвукового генератора «Гидроудар».

В генераторе при определенных условиях возбуждаются мощные ультразвуковые турбулентные течения, которые воздействуя на частицы породы разрушают их по природным дефектам или областям внутреннего напряжения, созданных дробильно-измельченным оборудованием на начальной стадии рудоподготовки.

Созданы и испытаны пилотные образцы установки «Гидроудар» производительностью 2 и 20 тонн/час. Опытные-промышленные испытания проведены в полевых и заводских условиях на материале различного происхождения и минерального состава.

Проведена гидродинамическая ультразвуковая дезинтеграция и диспергация материала с последующим гравитационным извлечением драгметаллов из продуктов обогащения упорных пиритных золотоносных концентратов (Магаданская область), хвосты магнитной сепарации вольфрамитовой руды (Центральный Казахстан), хвостов (эфелей) гравитационно-шлюзового обогащения аллювиальных платиноносных россыпей (Северная Камчатка). В 2013 г. в условиях Камчатки проведены опытно-промышленные работы по гидродинамической ультразвуковой дезинтеграции и диспергации с последующим центробежным гравитационным обогащением платиносодержащих эфелей на месторождении производительностью 2 т/ч по твердому с получением концентрата платины до 8 кг/т.

## ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА ОЛОВА(II) НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

**А.А. Сусоева<sup>1</sup>, А.А. Блохин<sup>1</sup>, Ю.В. Мурашкин<sup>1</sup>, М.А. Михайленко<sup>2</sup>, Егоров С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

blokhin@list.ru

<sup>2</sup>*Представительство компании Purolite Ltd. в СНГ, Москва, Люсиновская ул., 36  
purolite\_mm@co.ru*

Родий принадлежит к числу металлов платиновой группы (МПГ), извлечение которых из хлоридных растворов сложного состава вызывает особые затруднения. Даже применение такого в целом избирательного метода извлечения ионов металлов как сорбция на хелатообразующих ионитах не обеспечивает глубокого извлечения родия. Обусловлено это, по всей вероятности, кинетической инертностью аквахлоридных комплексов родия(III), в виде которых он присутствует в производственных солянокислых растворах. Повысить лабильность соединений родия(III) в растворах и, тем самым, их реакционную способность можно путем введения в растворы хлорида олова(II), при взаимодействии с которым МПГ, включая родий(III), образуют оловогоалогенидные комплексы, отличающиеся высокой лабильностью.

Изучено влияние добавок хлорида олова(II) на сорбцию родия на ионите с изотиомочевинными функциональными группами Purolite S920, слабоосновном анионите с полиэтиленполиаминными группами Purolite S985 и сильноосновном анионите Purolite A500 (далее S920, S985 и A500). Установлено, что введение хлорида олова(II) приводит к существенному повышению селективности всех опробованных ионитов к родию и скорости сорбции родия на ионитах S985 и S920. Определена оптимальная дозировка хлорида олова(II) (0,01 моль/л), при которой коэффициенты распределения родия при сорбции на всех опробованных ионитах достигают максимальных значений. Показано, что в процессе пропускания многокомпонентного хлоридного раствора состава, г/л: Rh(III) 0,2; HCl 72,9; NH<sub>4</sub>Cl 53,5; Al(III) 2,7; Fe(III) 1,23; Sn(IV) 5,9, с добавкой SnCl<sub>2</sub> через ионит с изотиомочевинными функциональными группами S920 достигается практически количественное извлечение родия. Десорбция родия из насыщенного ионита S920 подкисленным раствором тиомочевины протекает не полно, не более чем на 60 %.

## ДВУХСТАДИЙНАЯ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**А.К. Тер-Оганесянц, Н.В. Воробьев-Десятовский**  
*ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия*  
ter\_oganesianc@polymetal.ru

Автоклавное окисление (РОХ) – один из основных способов переработки упорных и дважды упорных золотосодержащих сульфидных руд и концентратов. Присутствие в концентратах рудных углеродсодержащих материалов (РУМ) может приводить к нежелательным процессам т.н. «прег-роббинга», выражающегося в снижении извлечения золота при следующем за РОХ цианировании окисленных материалов. Потери золота происходят за счет его частичного окисления в автоклаве под действием соединений Fe(III) в присутствии хлоридных анионов и последующей восстановительной адсорбции на поверхности РУМ образовавшихся анионов  $[AuCl_4]^-$ . Увеличение температуры РОХ свыше 200 °С в большинстве случаев увеличивает извлечение золота из дважды упорных концентратов от 50–80 % до 90–95 %. Альтернативным способом извлечения золота является автоклавная кислотнo-щелочная схема переработки подобных концентратов. На первой стадии проводят обычное автоклавное окисление сульфидного золотосодержащего концентрата при 200 °С. Затем отделяют жидкую фазу от твердой, и кек подвергают повторному щелочному автоклавированию (ВРОХ) в растворе NaOH при 200 °С. При этом значительная часть РУМ окисляется и растворяется в щелочном растворе. После завершения ВРОХ щелочную пульпу охлаждают, добавляют в нее раствор NaCN, активированный уголь и проводят цианирование в режиме CIL. Показатели реализации ВРОХ иллюстрируются следующим примером. Упорный прег-роббинговый концентрат, содержащий: Au – 55,9 г/т, Scульф – 20 % и Сорг – 2,6 % подвергли переработке по трем схемам. Извлечение золота в активированный уголь составило по стандартной схеме РОХ-CIL (200 °С) – 64,3 %; по высокотемпературной схеме РОХ-CIL (230 °С) – 94,0 %; по схеме РОХ-ВРОХ-CIL – 97,3 %.

Несмотря на высокое извлечение золота ВРОХ-схема имеет основной недостаток, заключающийся в том, что если при процессе РОХ процесс идет в автотермальном режиме, то при повторном щелочном автоклавном процессе требуется подогрев пульпы, что ухудшает экономику процесса. При отказе от предварительного РОХ-процесса эта проблема снимается, но резко возрастает расход NaOH. Однако реализация ВРОХ в лабораторных условиях позволяет определить истинные потери золота от процесса автоклавного прег-роббинга (прег-роббинга второго рода).

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

**В.А. Ястребов, Л.Э. Морозова, В.В. Васекин**

*АО «НПК «Суперметалл», Москва, Россия*

*yastrebov@supermetal.ru*

*morozova@supermetal.ru*

*vasekin@supermetal.ru*

Одним из путей повышения эффективности использования платиновых металлов в высокотемпературных технологических процессах является увеличение характеристик жаропрочности материалов, что позволяет снизить массу оборудования и (или) продлить срок его службы. Разумеется, при этом не должны заметно снижаться другие физико-химические свойства, необходимые для реализации процессов.

Применительно к материалам для окисления аммиака, которые используются в виде проволочных сеток, возможные варианты упрочнения платины (легирование металлами платиновой группы; микролегирование неблагородными, в том числе, редкоземельными металлами; упрочнение дисперсными тугоплавкими частицами) опробованы и в значительной мере исчерпаны. Проблема заключается в том, что повышение жаропрочности материалов, как правило, сопровождается снижением каталитической активности. Поэтому недостаточную эксплуатационную прочность материалов на основе платины производители каталитических систем обычно компенсируют увеличением сечения проволоки на первых позициях каталитического пакета, что в итоге снижает эффективность процесса окисления аммиака.

При разработке композиционного материала (КМ) и технологии его изготовления мы ставили задачу попытаться обойти известные ограничения, снижающие каталитическую активность, и, используя различные варианты упрочнения, повысить механическую прочность каталитических сеток в эксплуатационных условиях.

Базовым сплавом для изготовления КМ был выбран Pt-5%Rh, который используется при изготовлении каталитических систем. Сравнительные лабораторные исследования каталитической активности вязаных сеток в течение ~60 ч из традиционного сплава Pt-5%Rh и КМ-Pt-5%Rh показали, что последний дает более высокий выход оксидов азота NO<sub>x</sub>. Аналогичные результаты были получены на образцах, отобранных после промышленной эксплуатации каталитического пакета, где в первой по ходу реакционной смеси сетке диаметральной зона была выполнена из КМ-Pt-5%Rh, а остальная часть из сплава Pt-5%Rh. При этом отмечено, что проволока из КМ после эксплуатации сохраняет пластичность, а сетка – целостность. В то же время на прилегающих участках традиционный сплав – хрупкий, а сетка в значительной степени разрушена.

В настоящее время на заводах азотной промышленности успешно эксплуатируются каталитические системы, в которых часть сеток выполнена из КМ.



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 1**



**ПЕРВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II)  
С HOOC-R-COOH, ГДЕ R – CH=C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>-C(=CH<sub>2</sub>), CH=CH.  
НЕОБЫЧНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦИТРАКОНАТА ПАЛЛАДИЯ  
С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОХЕЛАТА СО СВЯЗЬЮ Pd-C  
В ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ  
[Pd(μ-OOC)C(CH<sub>3</sub>)(OH)CH(COOH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O**

**П.В. Анкудинова<sup>1</sup>, Л.И. Демина<sup>1,2</sup>, А.В. Чураков<sup>1</sup>, Н.А. Иванова<sup>1</sup>,  
О.С. Ерофеева<sup>1</sup>, И.А. Ефименко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
polina.ankudinova@mail.ru

Впервые получены полимерные комплексы палладия с цитраконовой, итаконовой и малеиновой кислотами [Pd(μ-OOC-R-COO)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> · (0.1 HOOC-R-COOH)<sub>n</sub>, где R – CH=C(CH<sub>3</sub>) (**1**), CH<sub>2</sub>-C(=CH<sub>2</sub>) (**2**), CH=CH (**3**), (рис. 1) с некоординированной двойной связью (ν(C=C) 1649 см<sup>-1</sup> (**1**), 1643 см<sup>-1</sup> (**2**), 1644 см<sup>-1</sup> (**3**)) аналогично её положению в трехъядерных монокарбоксилатах палладия [1]. Координационное окружение **1–3** состоит из мостиковых карбоксилатных групп и дополняется молекулами воды, связанными водородными связями с атомами кислорода некоординированных карбоксилатных групп соответствующей кислоты.

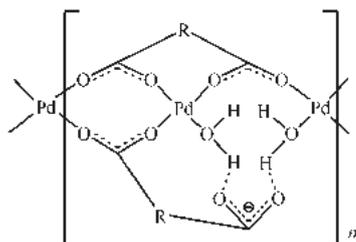


Рис. 1

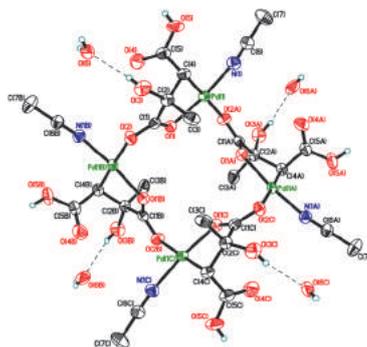


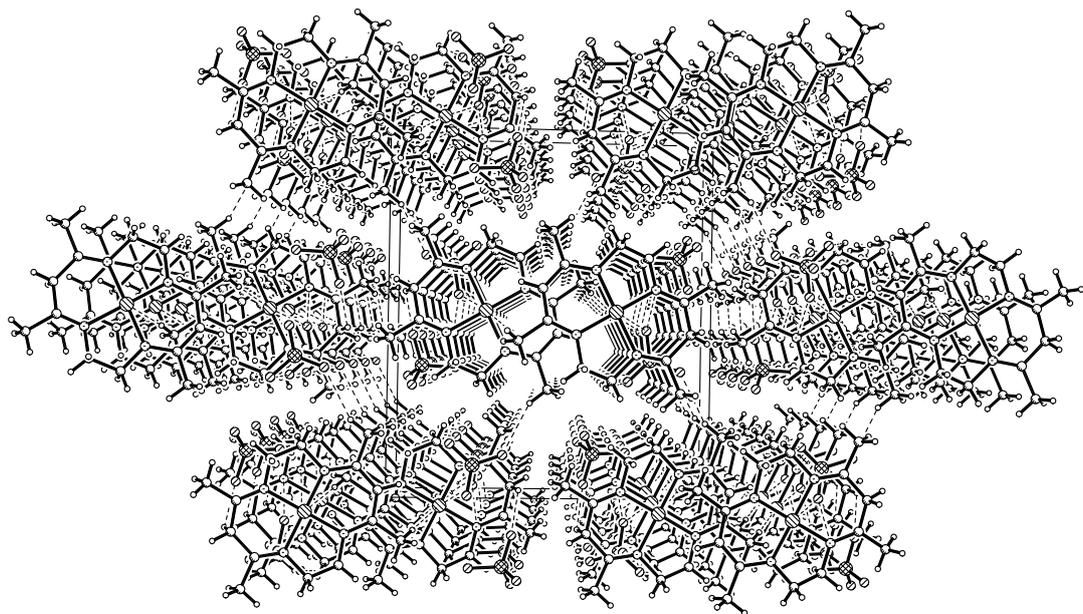
Рис. 2

В результате взаимодействия **1** с CH<sub>3</sub>CN в ацетоне образуется четырехъядерный комплекс [Pd(μ-OOC)C(CH<sub>3</sub>)(OH)CH(COOH)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (**4**) (рис. 2). По данным РСА в результате восстановления двойной связи в цитраконат-ионе и, как следствие, образования Pd-C связи у каждого из четырех атомов палладия формируется пятичленный хелатный цикл, который связан со второй некоординированной карбоксилатной ветвью цитраконовой кислоты, что обуславливает формирование четырехъядерного ансамбля, который может рассматриваться, как первый шаг к образованию самообразующихся супрамолекулярных структур.

[1] Efimenko I.A., Ankudinova P.V., Kuz'mina L.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem., 2015. V. 60. № 7. P. 848.



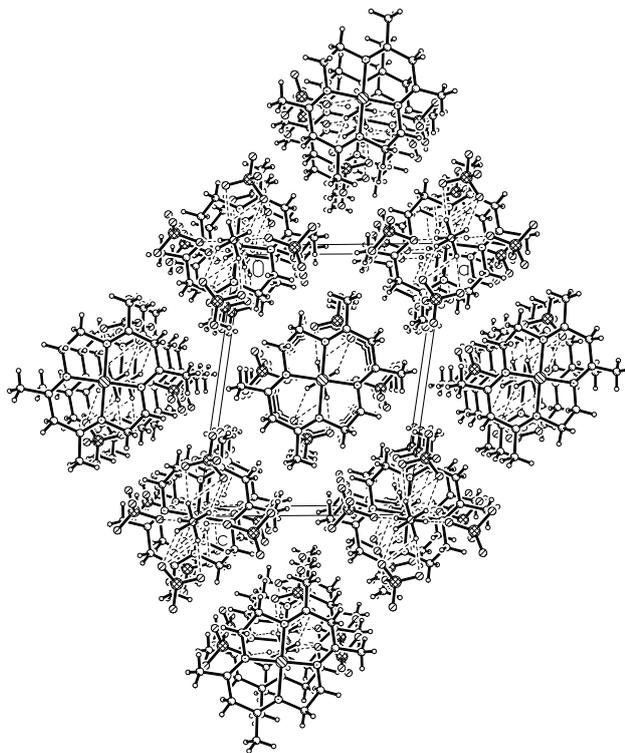
Рис. 2



Au, Br(O)); в монопротонированном комплексе **II** выявлены также короткие контакты Au...N(O) (рис. 1, 2).

В дипротонированном комплексе **III**, лиганд которого содержит только иминные кольца с локализованными двойными связями C=N, отсутствуют какие-либо неклассические связи. Входящий в его состав ион оксония образует с перхлорат-анионами сильные O(1w)–H...O связи. Вдоль короткой оси *b* катионы и анионы связаны в 1D стопки (рис. 3) за счет коротких контактов Au...O, дополняющих координацию атома золота до шести.

Рис. 3



Характерной чертой упаковок комплексов **I–III** является реализация слоевых структур, характеризующихся параллельностью макроциклических катионов и наличием плоских «псевдолент» чередующихся катионов и анионов.

Анализ структур комплексов **I–III** по методу трансляционных подрешеток свидетельствует о псевдогексагональном мотиве расположения центральных атомов макроциклических катионов в упаковках независимо от заряда катиона.

## СИНТЕЗ ХЛОРОКОМПЛЕКСА РОДИЯ(III) С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ

**Н.Г. Афзалетдинова, Л.В. Спирихин, Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов**

*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*

hisam@anrb.ru

Известно, что комплексы металлов, включая благородные и цветные, с 1,2,3-бензотриазолом (L) и его многочисленными производными, являются прекурсорами для синтеза соединений с высокой биологической активностью. Практический интерес представляет синтез и исследование хлорокомплексов родия(III) с данным реагентом.

Для синтеза комплексов родия с 1,2,3-бензотриазолом использовали гексахлорородат калия. При задаваемом соотношении Rh:L, равном 1:3 и 1:1, из водно-этанольной среды был получен комплекс только одного состава –  $\text{RhCl}_3\text{L}_3$ . Соединение, представляющее собой порошкообразное вещество жёлтого цвета, растворимо в диметилсульфоксиде, нерастворимо в обычных органических растворителях и воде.

Полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C-N})$  в ИК спектре бензотриазола при  $1656 \text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса смещается в низкочастотную область на  $40 \text{ см}^{-1}$  ( $1616 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса поглощения  $\nu(\text{C-H})$  бензольного кольца при  $1200 \text{ см}^{-1}$  при комплексообразовании смещается в высокочастотную область на  $20 \text{ см}^{-1}$ , а  $\nu(\text{N-N})$  в области ( $1016\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ ) – до  $1032 \text{ см}^{-1}$  с одновременным уширением. Можно предположить, что в координации к родию(III) участвует один из атомов азота реагента.

В дальней области спектра комплекса имеются полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Rh-Cl})$ : совокупность полос при  $359$  (с.),  $352$  (пл.) и  $344$  (ср.)  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует об образовании доли комплекса в форме *mer*-изомера, а при  $334$  (ср.)  $323$  (с.) и  $316$  (ср.)  $\text{см}^{-1}$  – в форме *fac*-изомера. Характеристическая полоса поглощения связи  $\nu(\text{Rh-N})$ , отсутствующая в спектре реагента, в спектре комплексе располагается при  $457$  (ср.)  $\text{см}^{-1}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  комплекса, зарегистрированного в режиме с полным подавлением по протонам, сигналы углеродных атомов  $\text{C}^4$  и  $\text{C}^5$  в области  $142$  и  $134$  м.д. удваиваются, что также подтверждает образование смеси *mer*-и *fac*-изомеров [1].

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН.*

[1] H.A. El-Asmy, I.S. Butler, Zh.S. Mouhry, B.J. Jean-Claude, M.S. Emman, S.I. Mostafa. // Jour. Mol. Structur. 2014.1059. P. 193–201.

**ХЛОРОКОМПЛЕКС РОДИЯ(III)  
С 1-[2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-4-ПРОПИЛ-1,3 –ДИОКСОЛАН-2-ИЛ]-  
1Н-1,2,4 –ТРИАЗОЛОМ**

**Н.Г. Афзалетдинова, Л.В. Спирихин, А.В. Орлов,  
Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов**  
*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*  
hisam@anrb.ru

В литературе практически отсутствуют работы по выделению экстрагируемых комплексов родия(III) производными триазола, замещёнными в положении 1 из раствора трихлорида родия(III) с высоким солевым фоном и с высоким содержанием соляной кислоты ( $C_{\text{Э}} = 0.2$  моль/л,  $C_{\text{Rh}} = 0.2$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 4.1$  моль/л и  $C_{\text{NaCl}} = 0,85$  моль/л,  $t_{\text{конт}} = 5$  мин). Известно, что в солянокислых растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов хлорокомплексы родия(III) существуют преимущественно в форме  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  [1].

Экстрагент (L) в условиях экстракции протонируется по атому азота в положении 4 и извлекает из солянокислого раствора ионный ассоциат  $(\text{H}^+\text{L})_3[\text{RhCl}_6]^{3-}$  (I), который был высажан из органической фазы гексаном и представлял собой мазеподобное жёлтого цвета соединение растворимое в обычных органических растворителях. В ИК спектре комплекса в дальней области имеются полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$  при 330 (с.), 326 (сл.)  $\text{см}^{-1}$ , подтверждающие извлечение Rh(III) в форме ионного ассоциата. Согласно литературным данным, полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$  для иона  $[\text{RhCl}_6]^{3-}$  в ИК спектре проявляются при 333 (с.), 325 (пл.)  $\text{см}^{-1}$ . Однако, ввиду больших концентраций экстрагента и родия(III) в органической фазе возможны и процессы внедрения экстрагента во внутреннюю координационную сферу иона родия с образованием ионного ассоциата состава  $(\text{H}^+\text{L})_2 \cdot [\text{RhCl}_5\text{L}]^{2-}$  (II), в ИК спектре которого  $\nu(\text{Rh}-\text{Cl})$  проявляется в виде одной сильной уширенной полосы поглощения при 348  $\text{см}^{-1}$  с плечом при 352  $\text{см}^{-1}$  и одной слабой полосы поглощения при 332  $\text{см}^{-1}$  и согласуются с литературными данными [1]. Валентные колебания связи  $\nu(\text{Rh}-\text{N})$  проявляются в виде слабой полосы поглощения при 284  $\text{см}^{-1}$ . Для подтверждения координации экстрагента с родием(III) по атому азота триазолового кольца в положении N<sub>4</sub> были записаны спектры НМВС  $^{15}\text{N}-^1\text{H}$  экстрагента и его извлекаемых комплексов. В спектре НМВС  $^{15}\text{N}-^1\text{H}$  комплексов (I) и (II) наибольший химический сдвиг наблюдается у атома азота в положении N<sub>4</sub> у комплекса (II) ( $\Delta I = 38.2$  м.д.,  $\Delta II = 63.2$  м.д.).

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН*

[1] Ashrafzadeh S.N. Solvent extraction and liquid membrane separation of rhodium // DPh. Montreal, 1996. 235 p.

## СИНТЕЗ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗОМЕРЫ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

**Е.А. Белецкая, А.Н. Махиня, М.А. Ильин, Р.Д. Ямалетдинов**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
sas.fen@mail.ru*

Актуальность изучения свойств и синтеза нитрозокомплексов рутения обусловлена потенциальным применением этих соединений в качестве препаратов для лечения ряда заболеваний, в том числе они выступают в роли противоопухолевых агентов [1, 2]. Также особый интерес представляет способность этих комплексов к образованию долгоживущих светоиндуцированных метастабильных изомеров, различающихся способом координации нитрозогруппы к атому рутения. На данный момент наиболее высоким выходом фотоиндуцированных изомеров обладает тетрапиридиновый комплекс *транс*-[Ru(NO)Py<sub>4</sub>Cl](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O [3]. Предположительно другие комплексные соединения нитрозорутения пиридинового ряда также обладают хорошей способностью к фотоизомеризации, однако они не изучались, что связано с отсутствием методов синтеза.

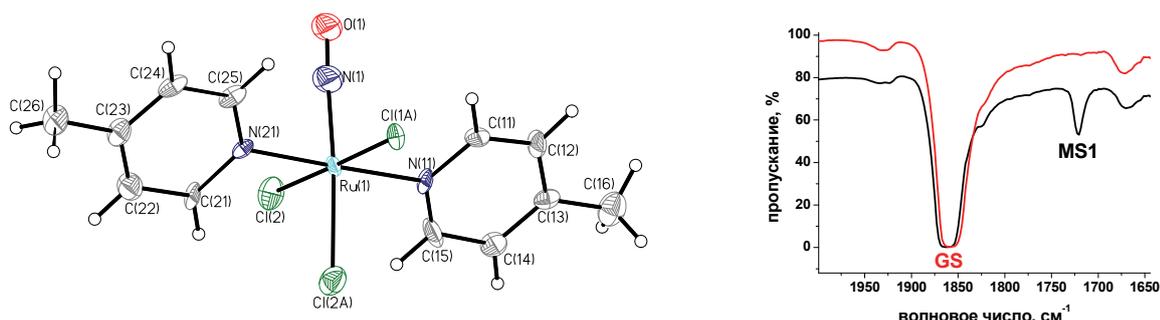


Рис. Структура и ИК-спектры *сис*-[Ru(NO)( $\gamma$ -Pic)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]:  
без облучения (GS) и с облучением (MS1) ( $\lambda = 450$  нм,  $T \sim 80$ – $150$  К)

Были разработаны методы синтеза K[Ru(NO)PyCl<sub>4</sub>], K[Ru(NO)( $\gamma$ -Pic)Cl<sub>4</sub>], *сис*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] и *сис*-[Ru(NO)( $\gamma$ -Pic)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] с высокими выходами 70–80 %, соединения охарактеризованы методами РСА, ТГА, ИК-, ЯМР-спектроскопии, элементного анализа.

Проведены предварительные исследования фотоизомеризации координированной нитрозогруппы в ряде синтезированных соединений и МТТ-тесты на раковых клетках.

[1] Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A. et al. // Nitric Oxide. 2012. V. 26. P. 38-53.

[2] Buchel G.E., Gavriluta A., Novak M. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 6273-6285.

[3] Cormary B., Ladeira S., Jacob K. et al. // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 7492-7501.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАГИДРОКСОПЛАТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С РАСТВОРАМИ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Д.Б. Васильченко<sup>1,2</sup>, С.В. Ткачев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Новосибирск, Россия*

*vasilchenko@niic.nsc.ru*

Образование карбонат-ионами комплексов с катионами переходных металлов представляет известный интерес для вовлечения углекислого газа в процессы его химической модификации с получением ценных продуктов. При этом, в ряде случаев (комплексы с *O*-донорными лигандами), реализуется механизм связывания молекул CO<sub>2</sub> в карбонатный комплекс без предварительного разрыва связи металл-лиганд, что приводит к необычно высокой скорости реакции. С другой стороны, карбонатные лиганды, путем протонирования, легко удаляются из состава комплексов, что может быть использовано в синтетической практике для создания вакантных мест в координационной сфере металла. Карбонатные комплексы платины(II), как было показано ранее, могут образовываться в результате превращений, протекающих *in vivo* с платиносодержащими противоопухолевыми препаратами и в значительной мере влиять на их активность. В тоже время, сведения о строении и реакционной способности карбонатных комплексов отсутствуют как для платины(II), так и для платины(IV) соединения которой, благодаря своей кинетической инертности, используются для адресной доставки платиносодержащих препаратов в организме.

В ходе работы по исследованию реакционной способности гексагидроксоплатиновой кислоты (H<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> ≡ [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>]) мы обнаружили, что после продолжительного стояния на воздухе щелочных растворов данного соединения, в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C регистрируются сигналы координированного карбонат-иона. Дальнейшее изучение спектральными методами (ЯМР, КР, УФ-Вид) растворов [Pt(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>], содержащих карбонаты щелочных металлов, показало образование серии карбонатных комплексов платины(IV) доля которых закономерно увеличивается при возрастании концентрации свободного карбоната. Методами ЯМР спектроскопии на ядрах центрального атома и лигандов (<sup>195</sup>Pt, <sup>17</sup>O, <sup>13</sup>C) проведено исследование процессов, происходящих при растворении гексагидроксоплатиновой кислоты в растворах карбоната калия и натрия различной концентрации, предложена модель динамики форм платины в таких растворах.

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ И РОДИЙ

**В.В. Верпекин<sup>1</sup>, О.С. Чудин<sup>1</sup>, Г.В. Бурмакина<sup>1,2</sup>, А.А. Кондрасенко<sup>1</sup>,  
Н.И. Павленко<sup>1</sup>, Д.В. Зимонин<sup>1</sup>, А.И. Рубайло<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

<sup>3</sup>*Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия*

vvv@sany-ok.ru, vvv@icct.ru

Получена серия новых биядерных  $\mu$ -винилиденовых комплексов, содержащих атомы марганца и родия. Соединения  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{O}-\text{O})$  ( $\text{O}-\text{O} = \text{dbm}$  (**1**),  $\text{ba}$  (**2**),  $\text{tta}$  (**3**)) синтезированы по реакциям винилиденового комплекса марганца  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}=\text{CHPh}$  с соответствующими комплексами родия  $\text{Rh}(\text{O}-\text{O})(\text{CO})_2$  (Схема 1).

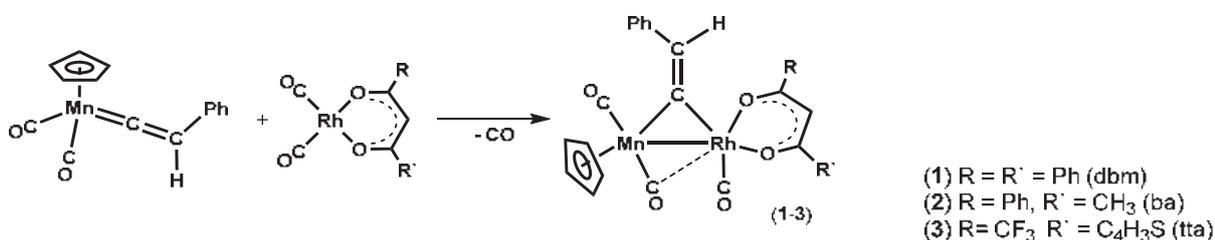


Схема 1

Биядерные комплексы  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{N}-\text{O})$  ( $\text{N}-\text{O} = 8\text{-Oxq}$  (**4**),  $\text{Pic}$  (**5**)) получены с количественными выходами в результате замещения ацетилацетоната при атоме Rh в  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MnRh}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{Acac})$  на 8-Oxq и Pic соответственно (Схема 2).

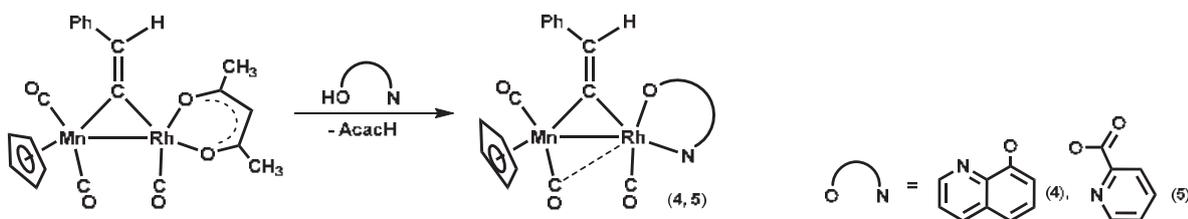


Схема 2

Новые комплексы **1-5** изучены методами ИК и ЯМР спектроскопии, изучены их электрохимические свойства.

## ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(I) С ЦИКЛООКТАДИЕНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.С. Викулова<sup>1</sup>, И.Ю. Ильин<sup>1</sup>, К.И. Караковская<sup>1,2</sup>, Д.А. Пирязев<sup>1,2</sup>,  
Л.Н. Зеленина<sup>1,2</sup>, А.Е. Тургамбаева<sup>1</sup>, С.В. Сысоев<sup>1</sup>, Н.Б. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

Иридий обладает комплексом уникальных свойств: высокой температурой плавления, прочностью, стойкостью к окислению, каталитической активностью и биосовместимостью, за счет чего иридиевые покрытия находят широкое применение в различных областях. Среди способов получения пленочных покрытий, метод химического осаждения из паровой фазы (МОСVD) является одним из наиболее предпочтительных для получения тугоплавких покрытий Ir или IrO<sub>2</sub> с требуемыми характеристиками.

Изучение комплексов иридия(I), как потенциальных прекурсоров для МОСVD, актуально по причине их высокой летучести и синтетической доступности. В данной работе исследован ряд комплексов, с общей формулой [Ir(cod)(L)] (cod – циклооктадиен-1,5; L – β-дикетонат R<sup>1</sup>C(O)CHC(O)R<sup>2</sup>, **1** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>), **2** (R<sup>1</sup>=Me, R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>), **3** (R<sup>1</sup>=<sup>t</sup>Bu, R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>), **4** (R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=CF<sub>3</sub>), **5** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=Me), **6** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=<sup>t</sup>Bu); или β-иминокетонат RC(O)CHC(NR')R, **7** (R=Me, R'=H), **8** (R=Me, R'=Me)). С помощью термогравиметрии (ТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС) исследованы термические свойства соединений в конденсированной и газовой фазах. По данным ТГ построен качественный ряд летучести: **1** > **2** ≈ **3** > **5** > **6** > **7** > **8** > **4**. Для комплексов **1**, **5**, **6**, **3** методом потока изменены температурные зависимости давления насыщенного пара, рассчитаны термодинамические параметры парообразования.

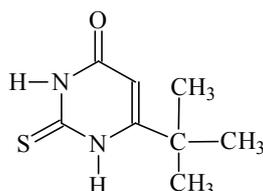
В качестве предварительных экспериментов из **5** методом МОСVD в окислительной и восстановительной атмосферах получены металлические Ir покрытия на катодных и анодных полюсах электродов кардиостимуляторов. Методами ЦВА и импедансометрии показано, что полученные покрытия обладают высокими значениями удельной ёмкости (7,57–24,7 мкФ/мм<sup>2</sup>) и ёмкости накопления заряда (40,9–61,5 мКл/см<sup>2</sup>).

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (стипендия СП-3215.2016.4).*

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С 6-*трет*-БУТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛОМ

**Л.Г. Голубятникова, Р.А. Хисамутдинов,  
С.А. Грабовский, Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов**  
*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*  
hisam@anrb.ru

С целью создания координационных соединений палладия, потенциально обладающих биологически активными свойствами, получены *цис*-дихлоро- и *цис*-дибромокомплексы палладия(II) с 6-*трет*-бутил-2-тиоурацилом (**L**).



Комплексные соединения синтезировали методом лигандного замещения бензонитрила на молекулы реагента **L** из предварительно полученных прекурсоров (*бис*-бензонитрил)дихлоро- и (*бис*-бензонитрил)дибромопалладия(II). Синтез комплексов проводили при задаваемом соотношении Pd : L, равном 1:2 (20 °С, среда хлороформ-этанол 1:1, время перемешивания 1 ч). Полученные соединения представляют собой окрашенные порошкообразные вещества, нерастворимые в воде и в обычных органических растворителях, за исключением ДМСО. Исходя из элементного анализа, при комплексообразовании образуются соединения состава PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub> и PdBr<sub>2</sub>L<sub>2</sub>. С использованием метода M06-2X/MG3S был проведен расчет ИК спектра реагента **L** и отнесены полосы поглощения. Сравнение ИК спектров комплексов и реагентов показало, что при комплексообразовании полосы поглощения внеплоскостных валентных колебаний тиокарбонильной группы (754 см<sup>-1</sup>) уширяются и смещаются в дальнюю область на 20 см<sup>-1</sup>. В спектрах комплексов появляется полоса при 314 см<sup>-1</sup> (пл.), соответствующая ν(Pd-S). В спектрах ЯМР <sup>13</sup>C хлоро- и бромоконкомпекса палладия(II) по сравнению со спектром самого реагента **L** наибольшее изменение химсдвига происходит для сигнала атома углерода тиокарбонильной группы на 1.43 и 2.41 см<sup>-1</sup> в сильное поле соответственно. Из совокупности полученных данных предположено, что комплексообразование осуществляется благодаря образованию координационной связи Pd←S. Полосы поглощения при 348 и 320 см<sup>-1</sup> в спектре хлорокомплекса соответствуют асимметричным и симметричным колебаниям связи ν(Pd-Cl) в комплексах типа *цис*-PdCl<sub>2</sub>L<sub>2</sub>. Таким образом, в условиях синтеза из прекурсоров палладия(II) с 6-*трет*-бутил-2-тиоурацилом получены хлоро- и бромоконкомпексы *цис*-кофигурации. Комплексообразование осуществляется благодаря координации атомов тионной серы реагента **L** к палладию(II).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН.*

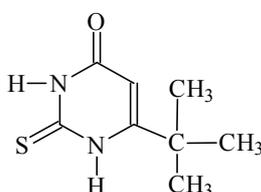
## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЛАТИНЫ(II) С 6-*трет*-БУТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛОМ

Л.Г. Голубятникова, Р.А. Хисамутдинов, С.А. Грабовский,  
Н.Н. Кабальнова, Ю.И. Муринов

Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия

hisam@anrb.ru

Поиск новых, менее токсичных и более эффективных, чем *цис*-дихлородиамминплатина, противоопухолевых препаратов на основе комплексных соединений платины(II) и палладия(II), остается актуальной проблемой. Целью настоящей работы является синтез и исследование *цис*-дихлорокомплекса платины(II) с 6-*трет*-бутил-2-тиоурацилом (**L**). Для получения хлорокомплекса платины(II) использовали реагент **L** и прекурсор *цис*-*бис*(ацетонитрил)дихлороплатину(II) PtCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. Реагент **L** синтезировали из тиомочевины



и этилового эфира 4,4-диметил-3-оксопентановой кислоты по известной методике. Комплекс синтезировали методом лигандного замещения ацетонитрила на молекулы реагента **L** при задаваемом соотношении Pt : **L**, равном 1:2, в среде ацетона при комнатной температуре. Состав хлорокомплекса платины(II) соответствует формуле PtCl<sub>2</sub>**L**<sub>2</sub> (*t*<sub>пл.</sub> – 157°C). Соединение не растворяется в обычных растворителях, используемых для записи ЯМР. В растворе комплекса в DMSO-*д6* происходит пересольватация с выделением реагента **L**.

Для надежного отнесения полос поглощения в ИК спектре реагента **L** и комплекса был расчет ИК спектров с использованием метода M06-2X/MG3S. В спектре комплекса по сравнению со спектром прекурсора полоса поглощения валентных колебаний  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  при 2230 см<sup>-1</sup> отсутствует, что свидетельствует о полном замещении молекул ацетонитрила на молекулы реагента **L**. По сравнению со спектром самого реагента **L** в спектре комплекса имеется слабая полоса поглощения при 380 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям  $\nu(\text{Pt}-\text{S})$ , что подтверждает координацию реагента к иону металла через атом серы тиоамидной группы. Наличие двух полос поглощения при 336 и 322 см<sup>-1</sup> указывает на образование хлорокомплекса платины(II) *цис*-конфигурации.

Таким образом, в условиях синтеза из прекурсора платины(II) с реагентом 6-*трет*-бутил-2-тиоурацилом получен хлорокомплекс *цис*-кофигурации. Комплексообразование осуществляется благодаря координации атомов тионной серы тиоурацильного кольца к платине(II). Атомы азота и кислорода реагента в комплексообразовании не участвуют.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН.*

**ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-КОНЪЮГИРОВАННЫЕ  
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ:  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ, СПЕКТРОСКОПИЯ**

**В.Н. Демидов<sup>1</sup>, Т.Б. Пахомова<sup>2</sup>, А.В. Зинченко<sup>2</sup>, Е.А. Александрова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

vndemidov@mail.ru

**Электрон-избыточные C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-конъюгированные 1,10-фенантроцианины d-элементов образуют новый класс цианиновых хромофоров с непосредственно C-C-соконденсированными 1,10-фенантролиновыми фрагментами (дигидро-би-1,10-фенантро-линами) типов:**



Для этих соединений характерны *стеклообразные* свойства в твердом состоянии и склонность к образованию *коллоидов* – в растворах, кроме того, многие из них обладают свойствами *флуорофоров* и *комплексонов* ДНК. Результаты исследования *металлопосредуемого* (металлопрототируемого, *metal-mediated*) C(sp<sup>2</sup>)H-C(sp<sup>2</sup>)H-гомосочетания незамещенного 1,10-фенантролина (phen) в карбоксилатных *моно-, бис- и трис-*хелатных комплексах d-элементов **Zn(II), Cd(II), Cr(III), Co(II), Ni(II)** типов: M<sup>z+</sup>(phen)(OC(O)R)<sub>z</sub>, M<sup>z+</sup>(phen)<sub>2</sub>(OC(O)R)<sub>z</sub> и [M<sup>z+</sup>(phen)<sub>3</sub>](OC(O)R)<sub>z</sub> (R = H, CH<sub>3</sub>, Ph), – в их *ионных расплавах*, показывают, что **СН-СН-сочетание** координированного 1,10-фенантролина приводит к формированию в таких системах наноразмерных, *стеклообразных* биядерных *электрон-избыточных пурпурных, пурпурно-фиолетовых и синих* (апо-σ<sup>H</sup>)-1,10-фенантроцианино-вых комплексов, по схемам:



*Металл-опосредуемое* суммарно недегидрогенируемое **СН-СН-сочетание** 1,10-фенантролинов протекает как **многоцентровое (пушпульное)**, инициируемое **анионной нуклео-фильной** атакой, и сопряжено с индуцированной *инверсией полярности* E → Nu' одного из координированных 1,10-фенантролинов: ●*межмолекулярно* или ●*внутрисферно*.

**СПИНОВЫЕ ЦЕНТРЫ В СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ  
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ Pd(II) И Pt(II).  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР**

**В.Н. Демидов<sup>1</sup>, С.М. Сухаржевский<sup>1</sup>, Т.Б. Пахомова<sup>2</sup>, С.В. Пастон<sup>1</sup>,  
Е.А. Александрова<sup>2</sup>, А.В. Зинченко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

vndemidov@mail.ru

Электрон-избыточные наноразмерные 1,10-фенантроцианиновые комплексы Pd(II) и Pt(II) [(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)M<sup>2+</sup>(μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine)M<sup>2+</sup>(2,9-Me<sub>2</sub>-phen)]Cl<sub>4</sub> (1, 2, M = Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>) а также [(py)<sub>2</sub>Pt<sup>2+</sup>(μ-phencyanine<sup>-</sup>)Pt<sup>2+</sup>(py)<sub>2</sub>]Cl<sub>3</sub> (3) были получены на основе методологии *металл-опосредуемого СН–СН-сочетания* 1,10-фенантролинов в расплавах [PdCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>–2,9-Me<sub>2</sub>-phen·0,5 H<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]<sub>n</sub>–2,9-Me<sub>2</sub>-phen·0,5 H<sub>2</sub>O (2,9-Me<sub>2</sub>-phen = 2,9-ди-метил-1,10-фенантролин) или в растворах [Pt(phen)(py)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (phen = 1,10-фенантролин, py = пиридин). Для полученных комплексов характерно интенсивное поглощение в видимой области (λ<sub>max</sub> ~ 540-555 нм, ε ~ 10<sup>4</sup> M<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>), обусловленное наличием в структуре соединений мостиковых хромофорных электрон-избыточных 1,10-фенантроцианиновых лигандов μ-2,9-Me<sub>2</sub>-phencyanine и μ-phencyanine<sup>-</sup> (дигидро-би-1,10-фенантролинов). При этом, данные длинноволновые полосы поглощения были отнесены нами к электронным π→π\*-переходам, связанным преимущественно с 1,10-фенантроцианиновыми лигандами.

Неожиданным оказалось то, что в спектрах ЭПР этих веществ в твердом состоянии (300 и 110 К) наблюдаются достаточно интенсивные *анизотропные* сигналы, *независимо от метода синтеза*. Величины g-фактора для (1), (2) и (3) находятся в пределах 1,9773–2,0197. Эти сигналы рационально связать со *спиновыми центрами*, локализованными на координированных электрон-избыточных 1,10-фенантроцианинах. Причем, ионы комплексообразователи (Pd<sup>2+</sup> и Pt<sup>2+</sup>) вносят определенный вклад в *частичную делокализацию* электронной и спиновой плотности, что обуславливает сложный контур ЭПР-сигналов и их существенную анизотропию.

*Исследование ЭПР комплексов было проведено с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПб ГУ «Магнитно-резонансные методы исследования».*

**Pt(II)-ОПОСРЕДУЕМОЕ СН–СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА  
В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ  
1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ.  
РОЛЬ SET-ИНИЦИИРОВАНИЯ**

**В.Н. Демидов<sup>1</sup>, Т.Б. Пахомова<sup>2</sup>, А.В. Зинченко<sup>2</sup>, Е.А. Александрова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Петергоф, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

vndemidov@mail.ru

Реакции *металл-опосредуемого* прямого C(sp<sup>2</sup>)–C(sp<sup>2</sup>)-сочетания N-гетероаренов являются одним из перспективных методов их функционализации и относятся к *экологически приемлемым (eco-friendly)* технологическим решениям, позволяющим сократить количество промежуточных стадий синтеза и изъять из него *галоид-производные*. Получение соединений нового класса – *электрон-избыточных наноразмерных 1,10-фенантро-цианинов d-элементов типов:*



также может быть основано на процессах подобного типа, а именно: базироваться на методологии *металл-опосредуемого* прямого СН(sp<sup>2</sup>)–СН(sp<sup>2</sup>)-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в растворах (или в ионных расплавах) комплексов различных d-элементов [1]. Впервые *электрон-избыточные* хромофоры **1,10-фенантроцианинового типа** были синтезированы нами, исходя из *смешаннолигандных тетраминовых* комплексов **платины(II) [PtA<sub>2</sub>(phen)]Cl<sub>2</sub>** (А = амин, phen = 1,10-фенантролин) в растворах Н<sub>2</sub>О – А в присутствии металлического цинка [2]. Есть все основания полагать, что *металл-опосредуемое* прямое C(sp<sup>2</sup>)Н–С(sp<sup>2</sup>)Н-сочетание 1,10-фенантролина в данных условиях протекает как *инициированное одноэлектронным переносом (SET)*. Это обусловлено сильными *π-электрон-дефицитными* свойствами 1,10-фенантролина, которые усиливаются при координации к иону Pt<sup>2+</sup>. При этом первоначально в результате SET возникают *анион-радикалы* 1,10-фенантролина **phen<sup>-</sup>**, связанные с Pt<sup>2+</sup> в виде интермедиатов [Pt<sup>2+</sup>A<sub>2</sub>(phen<sup>-</sup>)]<sup>+</sup>. Затем *электрон-избыточные* интермедиаты переходят в форму *бидерных* 1,10-фенантроцианиновых хромофоров Pt(II).

[1] Демидов В.Н., Симанова С.А. и др. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. № 1. С. 128.

[2] Демидов В.Н., Кукушкин Ю.Н. и др. Ж. общей химии. 1989. Т. 59. Вып. 8. С. 1886.

**НЕПРЕДСКАЗУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫЕ  
ПАЛЛАДИЙ–СЕРЕБРО КОМПЛЕКСЫ:  
 $\pi$ - КОМПЛЕКСЫ С  $\eta^2$ - И  $\eta^4$ - КООРДИНИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ  
ТОЛУОЛА, А ТАКЖЕ УНИКАЛЬНЫЙ СЕМНАДЦАТИЯДЕРНЫЙ  
ПАЛЛАДИЙ–СЕРЕБРЯНЫЙ ТРИФТОРАЦЕТАТ**

**И.А. Ефименко, А.В. Чураков, О.С. Ерофеева, Н.А. Иванова**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия  
ines@igic.ras.ru*

При взаимодействии PdCl<sub>2</sub> с AgOOCF<sub>3</sub>, изменяя температурный режим реакции, получены первые полимерные гетерометаллические Ag–Pd-трифторацетатные  $\pi$ - комплексы с  $\eta^2$ - и  $\eta^4$ -координированными молекулами толуола, а именно:

[PdAg<sub>2</sub>( $\mu$ -OOCF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)]<sub>n</sub> **1** – 1D координационный полимер с цепочечной структурой (рис. 1),

[Pd<sub>2</sub>Ag<sub>4</sub>( $\mu$ -OOCF<sub>3</sub>)<sub>8</sub>( $\eta^2$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)<sub>2</sub>( $\mu$ - $\eta^4$ -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Me)]<sub>n</sub> **2**, кристаллическая упаковка которого представляет собой 2D полимер с плоскостями, перпендикулярными кристаллографической оси b (рис. 2).

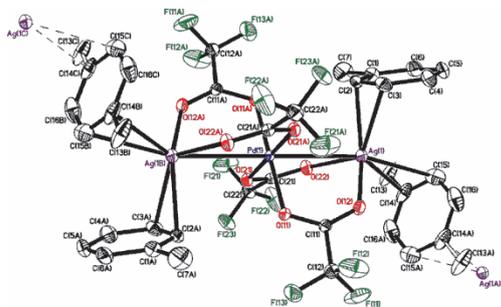


Рис. 1. Фрагмент структуры 1

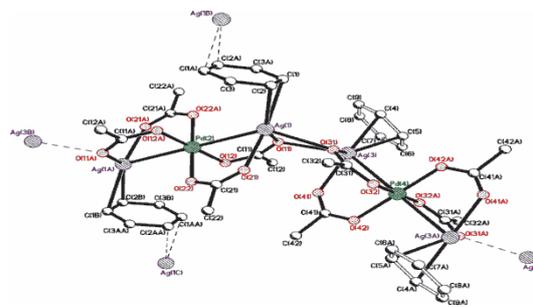


Рис. 2. Фрагмент структуры 2

Перекристаллизация **2** из CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> приводит к потере координированных молекул толуола и образованию уникального семнадцатиядерного Pd–Ag трифторацетатного комплекса [Pd<sub>5</sub>Ag<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>16</sub>( $\mu$ -OOCF<sub>3</sub>)<sub>8</sub>] $\cdot$ 7H<sub>2</sub>O **3** (рис. 3), в котором сложные мостиковые системы водородных связей, формируемые CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>-лигандами и молекулами координированной и сольватной воды, образуют 3D координационный полимер.

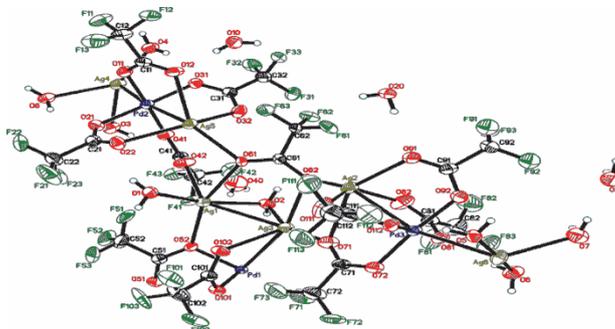


Рис. 3. Фрагмент структуры 3

Комплексы **1**, **2**, **3** представляют интерес в качестве исходных соединений для синтеза наноматериалов с различным содержанием Ag и Pd.

## ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ СИСТЕМЫ Au-Pd-Sn ПРИ 50 ат.% Sn

**М.А. Карева, Г.П. Жмурко, Е.Г. Кабанова, Е.А. Пташкина, В.Н. Кузнецов**  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Химический факультет, Москва, Россия  
mariakareva@gmail.com

В рамках исследования фаз семейства NiAs в системах, содержащих золото, медь, палладий и олово [1, 2] построено политермическое сечение системе Au-Pd-Sn при 50 ат.% (рис. 1). Образцы системы Au-Pd-Sn, содержащих 50 ат.% олова, были изучены методами дифференциально-термического анализа, энергодисперсионного микроанализа и рентгенофазового анализа.

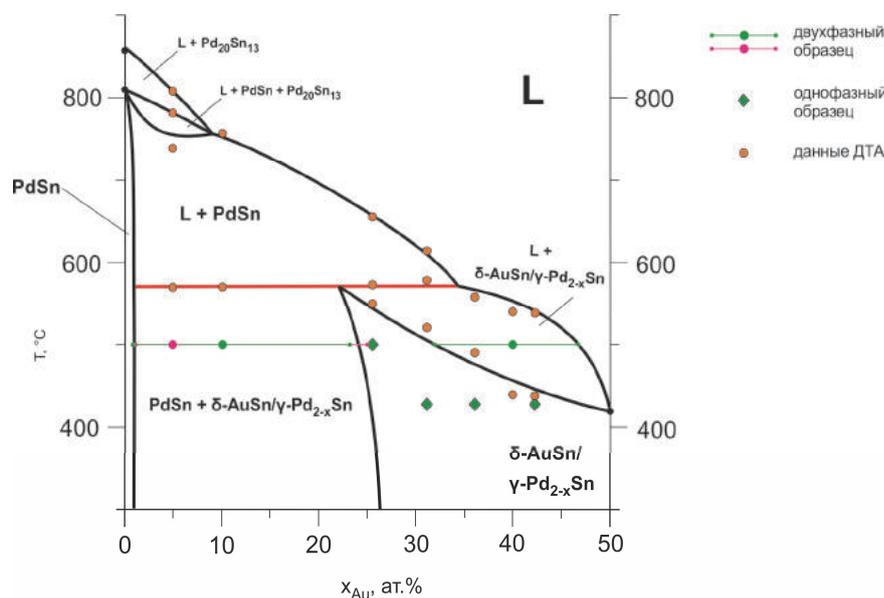


Рис. 1. Политермическое сечение системы Au-Pd-Sn при 50 ат.% Sn

Сечение не является квазибинарным. Ниже 852 °C со стороны Pd-Sn присутствует область кристаллизации  $Pd_{20}Sn_{13}$ , затем трехфазная область  $L+Pd_{20}Sn_{13}+PdSn$  и область кристаллизации PdSn. Растворимость золота в PdSn не превышает 1 ат.%. При 572 °C протекает перитектическая реакция  $L+PdSn \leftrightarrow \delta-AuSn$ . Палладий растворяется в  $\delta-AuSn$  до состава 27,8 ат.% при 500 °C, что связано с тем, что фаза  $\gamma-Pd_{2-x}Sn$  с близкородственной структурой  $Ni_2In$  образует с  $\delta-AuSn$  единую фазовую область  $\delta-AuSn/\gamma-Pd_{2-x}Sn$ , в пределах которой наблюдается непрерывный переход между структурами [2].

[1] Карева М.А., Кабанова Е.Г., Кузнецов В.Н., Жмурко Г.П., Филиппова С.Е. Изотермические сечения системы Au-Pd-Sn при 500 и 800 °C. Вестник Московского университета. Серия 2. Химия, 2011. – №6. – С. 438–442.

[2] Карева М.А., Кабанова Е.Г., Жмурко Г.П., Кузнецов В.Н., Яценко А.В. Фазы семейства NiAs в системах Cu-Pd-Sn и Au-Pd-Sn. Журнал неорганической химии, 2012. – Том 57, № 3. – С. 1–6.

## КОМПЛЕКСЫ PdCl<sub>2</sub> С ХИРАЛЬНЫМИ ГИБРИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ПОСТРОЕННЫМИ ИЗ МОЛЕКУЛ α-ПИНЕНА И β-АЛАНИНА

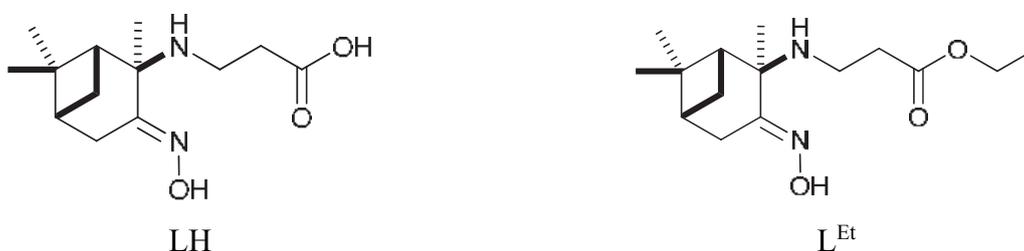
**Т.Е. Кокина**<sup>1,2</sup>, Л.А. Глинская<sup>1</sup>, К.С. Маренин<sup>3</sup>, Д.Ю. Наумов<sup>1,2</sup>,  
**И.В. Корольков**<sup>1,2</sup>, А.В. Ткачев<sup>2,3</sup>, С.В. Ларионов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск, Россия  
kokina@niic.nsc.ru

Комплексы Pd(II) с хиральными органическими реагентами перспективны для асимметрического катализа и бионеорганической химии. Среди хиральных производных природных терпенов в качестве лигандов интерес вызывают гетерофункциональные соединения, содержащие фрагменты как терпена, так и аминокислоты.



Получены комплексы Pd(LH)Cl<sub>2</sub> (LH – N-производное β-аланина на основе (-)-α-пинена) и PdL<sup>Et</sup>Cl<sub>2</sub> (L<sup>Et</sup> – этиловый эфир LH). Метод РСА показал, что монокристаллы комплекса [PdL<sup>Et</sup>Cl<sub>2</sub>] принадлежат рацемическому соединению. В кристаллической структуре содержатся (+)- и (-)-энантиомерные молекулы одноядерного комплекса. Лиганд L<sup>Et</sup> является бидентатно-хелатным. Координационный узел PdCl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> – искаженный квадрат. Контакты Pd...Cl и Н-связи N–H...Cl между молекулами (+)- и (-)-энантиомеров приводят к образованию димерных ансамблей, которые объединяются в цепочки за счет Н-связей С–Н...Cl. По данным РФА продукты синтеза комплекса [PdL<sup>Et</sup>Cl<sub>2</sub>] содержат как рацемическое соединение, так и (+)-энантиомер комплекса. Путем перекристаллизации продукта синтеза выделен (+)-энантиомер. Комплекс Pd(LH)Cl<sub>2</sub> является оптически активным правовращающим соединением. По данным ЯМР комплекс PdL<sup>Et</sup>Cl<sub>2</sub> в растворе CDCl<sub>3</sub> не диссоциирует. Результаты ИК- и ЯМР спектроскопии свидетельствуют, что молекулярное строение комплекса Pd(LH)Cl<sub>2</sub> подобно строению [PdL<sup>Et</sup>Cl<sub>2</sub>].

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-33-00696 мол\_а) и Гранта Президента РФ для ведущих научных школ НШ-7178.2016.3.*

## ЛЕТУЧИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ Pt(II) И Pb(II)

**В.В. Крисяук, И.А. Байдина, И.В. Корольков**

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

Летучие гетерометаллические комплексы на основе β-дикетонатов металлов и их производных интенсивно исследуются с целью создания новых функциональных материалов из смешанных оксидов или фторидов [1]. Из таких смешанных комплексов возможно и получение биметаллических сплавов методом химического осаждения из газовой фазы, например, Cu-Pd пленки получены из комплекса CuPdL<sub>4</sub>, где L – метоксизамещенный дикетонат [2]. Структуры таких соединений довольно разнообразны, что приводит к разнообразию их свойств. Нами было показано, что в гетерокомплексах, содержащих кетоиминат Pd(II) и гексафторацетилацетонат (hfa) Pb(II), имеется металлофильное взаимодействие между атомами Pd и Pb, которое является основным структурообразующим фактором в данных соединениях [3]. В связи с этим представляет интерес получение гетерометаллических комплексов на основе β-дикетонатов Pt(II) и исследование их структуры и возможных специфических взаимодействий. Получены три новых комплекса: [Pt(aa)<sub>2</sub>Pb(hfa)<sub>2</sub>], [Pt(tfa)<sub>2</sub>Pb(hfa)<sub>2</sub>], [Pd(tfa)<sub>2</sub>Pb(hfa)<sub>2</sub>], для первого комплекса определена кристаллическая структура (рис. 1).

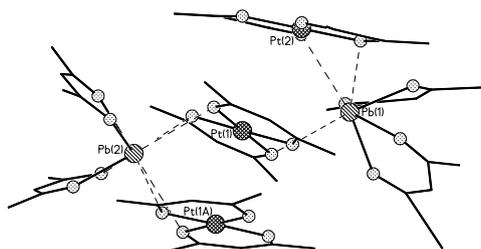


Рис. 1. Фрагмент структуры [Pt(tfa)<sub>2</sub>Pb(hfa)<sub>2</sub>]

Соединение построено из комплексов Pt и Pb, связанных между собой дополнительными межмолекулярными взаимодействиями. Часть атомов кислорода aa-лигандов выполняет мостиковую функцию, вследствие чего координационное окружение атомов Pb становится (4+4) с дополнительными взаимодействиями Pb...O ~ 3.05 Å. В структуре влияние межмолекулярных взаимодействий нашло отражение в образовании ассоциатов молекул в виде полимерных цепочек с оценками расстояний Pt...Pt 3.954 и Pt...Pb 3.750 Å.

[1] S. Mishra, S. Daniele, *Chem. Rev.* 2015, 115, 8379-8448.

[2] V. Krisyuk, I. Baidina, A. Turgambaeva, V. Nadolinniy, S. Kozlova, I. Korolkov, T. Duguet, C. Vahlas, I. Igumenov, *Chempluschem*, 80(9) (2015) 1457-1464.

[3] V. Krisyuk, I. Baidina, T. Basova, L. Bulusheva, I. Igumenov, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, 5738-5745.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНЫ(II) С КУКУРБИТУРИЛОМ(5)

Л.М. Левченко, К.А. Коваленко, В.П. Федин, С.В. Ткачев

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

Среди известных препаратов противоопухолевого действия особое место занимают препараты на основе комплексных соединений платины, а именно *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], которая практически незаменима и широко используется в современной клинической практике. Высокая общая токсичность *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (IC<sub>50</sub> = мкг/мл) приводит к тому, что во всем мире предпринимаются попытки его химической модификации с целью снижения токсичности, создания активных полимерных лекарственных форм, включения в наноконтейнеры для адресной доставки препарата.

В качестве наноконтейнера можно использовать органические макроциклические кавитанды – кукурбит[*n*]урилы C<sub>6n</sub>H<sub>6n</sub>N<sub>4n</sub>O<sub>2n</sub> (Q<sub>*n*</sub>, *n* = 5–10). Супрамолекулярная химия кукурбитурилов хорошо изучена и в настоящий момент переживает ренессанс, благодаря изучению соединений включения и аддуктов с кукурбитуриалами органических и неорганических соединений, обладающих биоактивностью.

Нами было изучено взаимодействие кукурбит[5]урилы с *цис*-платином в солянокислом растворе. Растворимость Q<sub>5</sub> в растворе 1М HCl составляет 0.007 мас.%, *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – 0.2523 мас.%. ЯМР <sup>13</sup>C раствора Q<sub>5</sub> представлен тремя группами сигналов – дублет при 156.784 м.д.; 156.410 м.д. – C=O; два дублета при 71.504 м.д.; 71.260 м.д. и 69.25 м.д.; 69.026 м.д. отвечающие C-C связям; дублет при 52.841 м.д. и 50.147 м.д. относится к CH<sub>2</sub> группам Q<sub>5</sub>, что свидетельствует об искаженной структуре Q<sub>5</sub> в 1 М растворе HCl.

Взаимодействие Q<sub>5</sub> с *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] в растворе приводит к повышению симметрии структуры Q<sub>5</sub> (спектр ЯМР <sup>13</sup>C представлен двумя сигналами – синглеты при 156.832 м.д. и 71.260 м.д.). Однако, в спектре ЯМР <sup>195</sup>Pt изменений во времени по положению сигнала *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] не наблюдается (-2125.649 м.д.), хотя заметные изменения происходят в спектрах ЭСП растворов Q<sub>5</sub> с *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]: в начальный момент наблюдается спектр поглощения, характерный для двух веществ (*цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] – 274 нм и 300 нм, Q<sub>5</sub> – 285 нм), затем наблюдается практически полное исчезновение полосы при 285 нм и существенное падение оптической плотности при 274 нм и 300 нм. Через 72 часа концентрация *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] уменьшается на 22 % вследствие образования белого осадка, ИК-спектр которого помимо характерных полос поглощения, известных для *цис*-платина и Q<sub>5</sub>, имеет новые полосы валентных колебаний связи C-O (1069 см<sup>-1</sup>) и NH<sub>2</sub><sup>+</sup> (906 см<sup>-1</sup>), что свидетельствует об образовании водородных связей между карбонилами портала макроциклического кавитанда и аминолигандами плоскоквдратного комплекса *цис*-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]. Попытки получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа пока не увенчались успехом.

# ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНЫ(II) С ОКИСЛЕННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

**Л.М. Левченко, Н.И. Мацкевич, В.Е. Керженцева, Д.П. Пищур,  
А.Н. Михеев, Н.В. Гельфонд**

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

В настоящее время уже синтезировано и испытано несколько тысяч комплексов платины с различными лигандами, но цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (цис-платин) оказался наиболее активным и до настоящего времени с успехом применяется в онкологической практике.

В связи с этим, возник интерес к изучению процессов иммобилизации комплексов платины на носителе с целью создания контейнера с противоопухолевым препаратом для снижения вводимых концентраций комплексов и предотвращения побочных эффектов, а также изменения способа введения лекарственного препарата.

Чрезвычайно важным является установление термодимических характеристик процесса взаимодействия цис-платина с окисленным нанопористым углеродным материалом.

Синтез цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] проводили по известной Черняевской методике, путем взаимодействия раствора хлороплатинита калия с солянокислым гидразином. Индивидуальность соединения доказана методами жидкостной хроматографии, РФА, ЯМР<sup>195</sup>Pt, ИК и ЭСП-спектроскопии. Нанопористый углеродный модифицированный сорбент (НУМС<sub>70-30</sub>) был получен окислением композиционного углерод-углеродного материала пероксидом водорода и охарактеризован по составу, текстурным и адсорбционным характеристикам.

Теплота растворения цис-[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] была измерена в 1 М HCl при 50°C. Средняя величина теплоты растворения  $\Delta_{sol}H^{\circ} = 27,3 \pm 0,9$  кДж/моль.

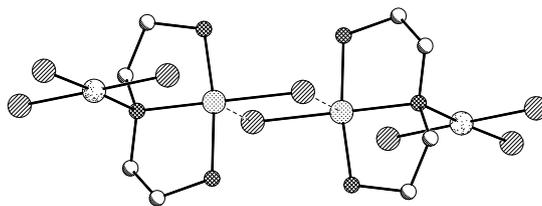
Теплоемкость образцов измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix в температурном диапазоне от 173–373 К методом сравнения. Анализ полученных результатов позволил оценить теплоту адсорбции, свидетельствующую о протекании процесса хемосорбции.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  С  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$   
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Е.В. Макотченко, И.А. Байдина, И.В. Корольков**

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

В настоящее время повышен интерес к изучению гетерометаллических координационных соединений, которые можно использовать в качестве предшественников для получения различных полиметаллических композиций. Первоначальная задача в изучении таких соединений – выяснение их строения.



*Рис. Фрагмент кристаллической структуры II*

При взаимодействии  $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]\text{Cl}_2$  и  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  в слабых и нейтральных растворах получены двойная комплексная соль  $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}][\text{PtCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) и биядерные комплексы  $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3]$  (II) и  $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PtCl}_3] \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  (III) ( $\text{Dien}^*$  – депротонированный диэтилентриамин). Строение соединений установлено методом РСА. Структура I построена из комплексных катионов  $[\text{Au}(\text{Dien})\text{Cl}]^{2+}$ , комплексных анионов  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и молекул кристаллизационной воды. Атомы золота и платины имеют искаженно-квадратную координацию, реализуются координационные узлы  $(\text{AuN}_3\text{Cl})$  и  $(\text{PtCl}_4)$ . Молекула кристаллизационной воды объединяет структурные единицы в кристалле. В основе структур II и III лежат нейтральные биядерные комплексы с внутримолекулярным расстоянием  $\text{Au} \dots \text{Pt}$  3.386–3.424 Å. Атомы золота и платины имеют искаженно-квадратную координацию, реализуются координационные узлы  $(\text{AuN}_3\text{Cl})$  и  $(\text{PtNCl}_3)$ , при этом плоскости координационных квадратов Au и Pt практически взаимно перпендикулярны. Молекула  $\text{Dien}^*$  выступает в качестве мостикового лиганда между двумя центральными атомами, в результате чего происходит срастание координационных сфер золота и платины вершинами (рисунок). Такая необычная координация для диэтилентриамин впервые обнаружена в  $[\text{AuCl}(\mu\text{-Dien}^*)\text{PdCl}_3]$  [1], где атом азота диэтилентриамин является мостиком между Au и Pd.

[1] Макотченко Е.В., Байдина И.А. // Коорд. химия. 2009. Т. 35. №3. С. 212.

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА ХЛОРОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) ИЗ RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O

**В.А. Максаков<sup>1,3</sup>, С.Н. Мамонов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова, Красноярск, Россия*

<sup>3</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,*

*Новосибирск, Россия*

*vm2447@ngs.ru*

Металлокомплексы Ru(II) обладают широким спектром каталитических свойств. На основе Ru(II) ещё в 60-х годах прошлого столетия были созданы металлокомплексные каталитические системы, моделирующие природный азотфиксирующий фермент нитрогеназу. Перспективными прекурсорами получения разнообразных катализаторов на основе Ru(II) являются комплексы [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] и [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]. Нами разработана удобная методика синтеза комплекса [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] исходя из RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, производства КЗЦМ. В продукте, выпускаемом КЗЦМ, рутений в основном находится в степени окисления IV в отличие от аналогичных зарубежных препаратов, в которых он присутствует в основном как Ru(III). Это затрудняет применение способа перевода отечественного RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O в [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] с использованием в качестве восстановителя метанола по известной методике, разработанной для RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O производства фирмы Jonson & Matthey Ltd как исходного продукта. Поэтому мы рассмотрели возможность использования в исследуемом процессе таких восстановителей как щавелевая и аскорбиновая кислоты, гидразин и его производные, цинк, пирогаллол, гидрохинон. Первые три соединения являются довольно сильными восстановителями, но сами могут координироваться ионом рутения, что осложняет синтез необходимого продукта. Пирогаллол и гидрохинон обладают примерно равными восстановительными свойствами, но пирогаллол в несколько раз дороже гидрохинона. Поэтому были исследованы восстановительные свойства хидрохинона. Важно, что и гидрохинон и продукт его окисления - хинон хорошо растворимы в метаноле, а [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] не растворим, и полностью выпадает из раствора в осадок. В результате была разработана технологически простая методика синтеза [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] из RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O производства КЗЦМ с использованием гидрохинона, которая позволяет получать целевой продукт практически с количественным выходом (~ 96%). Замена метанола на более экологичный этанол приводит к незначительному понижению выхода кристаллического продукта (~ 93 %). Кроме того, определенные изменения в методике процесса, позволяют так же получать не менее ценный с точки зрения катализа комплекс [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] с выходом ~ 93 %.

## ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ

**И.В. Миронов, Е.В. Макотченко, В.Ю. Харламова, Д.Б. Кальный,  
В.В. Коковкин, В.А. Афанасьева**

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

Золото(I) образует высокоустойчивые комплексы в растворе с серосодержащими лигандами. Устойчивость указанных комплексов соизмерима только с устойчивостью аналогичных комплексов ртути(II). Эти комплексы находят применение в электролитах золочения, при анодном растворении покрытий, в медицине. Кроме того, они перспективны для получения новых материалов — композитных наночастиц и люминофоров.

В последние годы в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН выполнены исследования поведения в растворе комплексов золота(I) с тиомочевинной, сульфитом, тиосульфатом, цистеином и метионином. В большинстве случаев при исследовании процессов замещения лигандов стартовым объектом был сульфитный комплекс  $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ . Определены условия его стабильного существования, в том числе, в кислой среде. Определены константы устойчивости комплексов и константы равновесий замещения сульфит-ионов на указанные выше лиганды. Наиболее устойчивыми оказались комплексы с остатком цистеина, которые к тому же в зависимости от pH раствора могут образовывать формы разной степени протонирования, от  $\text{AuCys}_2^{3-}$  до  $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ , причем устойчивость последнего оказалась очень близкой к устойчивости  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Наименее устойчивы комплексы с остатком метионина. Смешанные сульфитно-тиомочевинные щелочные растворы перспективны в отношении анодного растворения золота в присутствии других металлов. Хотя сам тиомочевинный комплекс  $\text{Au}(\text{tu})_2^+$  в щелочной среде подвергается процессу быстрого необратимого разложения, который также подробно изучен, образование более устойчивых сульфитного и смешанного сульфитно-тиомочевинного комплексов предохраняет систему от влияния этого процесса. Предложен механизм анодного растворения золота в таких средах.

## МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

А.А. Михайлов<sup>1,2</sup>, В.А. Воробьёв<sup>1,2</sup>, Г.А. Костин<sup>1,2</sup>, Д.П. Пищур<sup>2</sup>, С.И. Куратьева<sup>1,2</sup>  
Leo397@mail.ru

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

Явление фотоизомеризации нитрозокомплексов металлов с образованием метастабильных состояний открыл Hauser для нитропруссиды натрия в 1977 г. С тех пор различными методами было доказано, что метастабильные состояния являются структурными изомерами с различной координацией нитрозогруппы. В стабильном состоянии (**GS**) связь осуществляется через атом азота, в первом метастабильном состоянии (**MS1**) с металлом связан кислород, а во втором (**MS2**) -  $\eta^2$  координация  $M(NO)$  с участием двух атомов нитрозогруппы в связывании. Наилучшая стабильность и заселенность характерна для рутениевых нитрозокомплексов. Факторы, влияющие на стабильность, условно разделяются на две группы: природа молекулы, как то заряд и лигандная сфера; и окружение нитрозогруппы в твердом теле, её взаимодействие с соседними атомами и группами.

При изучении этих факторов важно помнить, что они взаимосвязаны. Варьирование заряда или лигандной сферы спровоцирует изменение в окружении нитрозогруппы. Изучение фотохимических свойств веществ с неэквивалентными фотоактивными комплексными частицами одного состава в кристаллической структуре позволит нивелировать влияние заряда и лигандного окружения при различии во взаимодействиях нитрозогрупп. В настоящей работе исследовались фотохимические свойства транс- и цис- изомеров гидроксодинитродиамина нитрозорутения методами ИК спектроскопии, РСА, ДСК и квантовомеханических расчетов.

Вещество состава  $[RuNO(NH_3)_2(NO_2)_2OH]$  образует структуры с двумя неэквивалентными комплексными частицами в случаях транс- и цис- изомеров. Для цис-изомера переход фотовозбужденного метастабильного состояния (**MS1**  $\rightarrow$  **GS**) происходит синхронно для двух сортов молекул по данным ДСК и ИК спектроскопии. В случае транс-изомера аналогичный распад **MS1** синхронен в условиях ДСК эксперимента, однако, ИК спектроскопией показана большая на 15 К устойчивость одного сорта молекул.

Константе скорости перехода в **GS** в  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$  соответствует условная температура распада **MS1**. Для цис-изомера  $T_d$  составляет 218 К и  $T_d \sim 194$  К для транс- $[RuNO(NH_3)_2(NO_2)_2OH]$  по данным ДСК.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 14-03-31314)*

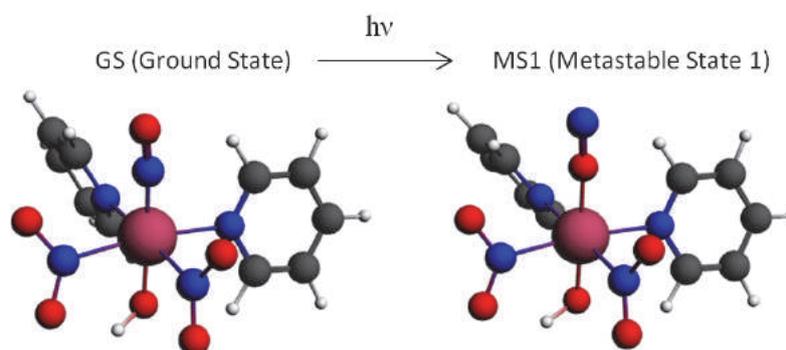
## ФОТОИНДУЦИРУЕМАЯ ОБРАТИМАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В НИТРОЗОКОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ

А.А. Михайлов<sup>1,2</sup>, Г.А. Костин<sup>1,2</sup>, В.А. Воробьёв<sup>1,2</sup>,  
Д.П. Пищур<sup>2</sup>, С.И. Кожемяченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Leo397@mail.ru

Работа посвящена исследованию фотоизомеризации нитрозокомплексов рутения с N-донорными лигандами пиридинового ряда. Фотоактивность комплексных частиц вида цис-[RuNO(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>OH] была изучена на примере L = Py,  $\gamma$ -Pic,  $\beta$ -Pic, Pz (Py = пиридин, Pic = пиколин, Pz = пиазин). Фотопревращение нитрозил-изонитрозил (**GS** Ru-NO в **MS1** Ru-ON) под воздействием лазерного облучения с длиной волны 443 нм характерно для всех



исследованных соединений. С помощью ИК – спектроскопии, спектрофотометрии диффузного отражения, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа изучен процесс превращения **MS1**→**GS**. Во всех комплексах наблюдается сдвиг полосы поглощения  $\nu(\text{NO})$  на 100–150  $\text{cm}^{-1}$  при изомеризации. Также появляется новые колебания  $\nu, \delta(\text{Ru-O-H})$ , обусловленные изменением в координации нитрозогруппы. Максимально достижимая заселённость **MS1** для комплекса  $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{Py}_2\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}$  составляет 70 %, для комплексов с пиколинами и пиазином – порядка 30 %. Из ДСК экспериментов определены энергии активации и предэкспоненты, значения составили порядка 60 кДж/моль и  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  для всех комплексов соответственно.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**А.И. Петров<sup>1</sup>, И.Д. Дергачёв<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>2</sup>University of Nevada, Reno, USA

sfupetrov@gmail.com

Органические дисульфиды являются жизненно важными участниками и продуктами биохимических процессов, протекающих в живых системах, таких как клеточная сигнализация и антиоксидантная система организма. Взаимодействия между комплексами платиновых металлов и серосодержащими молекулами играют важную роль в метаболизме платиновых противораковых препаратов, а также материаловедении, гидрометаллургии, аналитической химии и аффинаже.

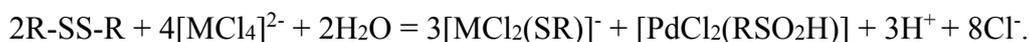
Литературные данные о взаимодействиях Pd(II) и Pt(II) с полифункциональными органическими дисульфидами отрывочны и в некоторой степени противоречивы. Это обусловлено тем, что химия органических дисульфидов осложнена редокс-реакциями и, как следствие, широким набором возможных продуктов реакций взаимодействий с металлами, которые часто имеют очень близкие спектральные характеристики.

В качестве лигандов выбран гомологичный ряд дисульфидов: L-цистин, цистамин, DL-гомоцистин и 3,3'-дитиодипропионовая кислота. Исследования проведены в солянокислых растворах, в максимально широком диапазоне концентраций и температур. Для установления координационной модели применен подход экспериментального исследования и квантохимического моделирования реакций в твердой фазе и в растворе. На основании полученных результатов обсуждены возможные продукты, механизмы реакций и их зависимость от условий эксперимента, а также природы металла и лиганда.

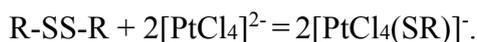
В работе обобщается координационная химия дисульфидов. Показано, что продукты взаимодействия Pd(II) и Pt(II) с полифункциональными органическими дисульфидами зависят от экспериментальных условий, природы лиганда и металла. Образующиеся продукты могут быть как с сохранением дисульфидной связи и координацией через нее:



так и с разрывом S-S связи по реакции:



В случае Pt(II) возможна реакция окислительного присоединения:



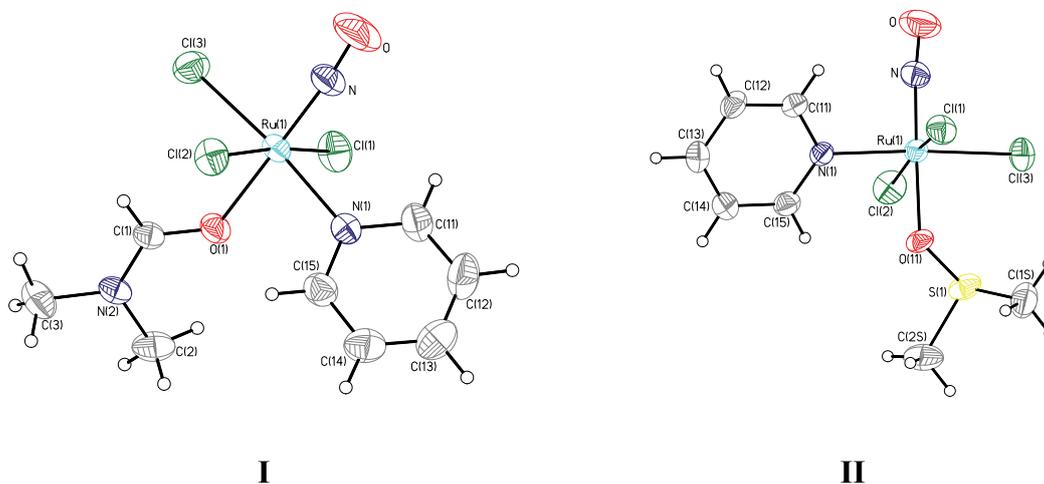
*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00395 мол\_а.*

## СИНТЕЗ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

**Е.Д. Речицкая, А.Н. Махиня, М.А. Ильин**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
sas.fen@mail.ru*

Известна способность нитрозокомплексов снижать кровяное давление, их активность против лейшманиоза, трипаносомоза, рака различных видов. Некоторые такие препараты (содержащие координированный ДМСО) уже проходят клинические испытания [1]. Их эффективность, токсичность и растворимость могут изменяться в зависимости от лигандов, которые связываются с атомом рутения [2].



При нагревании *гран*-[Ru(NO)Py<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] с ДМФА происходит замещение одной молекулы пиридина и, вероятно, изомеризация комплекса, в результате которой образуется новое соединение **I**, содержащее координированную молекулу ДМФА. Обнаруженные превращения могут быть интересны для закрепления нитрозокомплексов рутения, на носителях, содержащих амидные или сульфоксидные группы.

Были разработаны методики синтеза *ос*-[Ru(NO)Py(DMF)Cl<sub>3</sub>] (**I**) и *ос*-[Ru(NO)Py(DMSO)Cl<sub>3</sub>] (**II**). Полученные соединения были охарактеризованы методами РСА, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ЯМР- и ИК-спектроскопии.

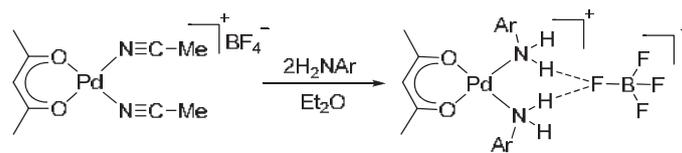
[1] Hartinger C.G., Jakupec M.A., Zorbas-Seifried S. et al. // Chemistry & Biodiversity. 2008. V. 5. P. 2140–2155.

[2] Tfouni E., Truzzi D.R., Tavares A. et al. // Nitric Oxide. 2012. V. 26. P. 38–53.

## КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С АНИЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА

**Ю.Б. Скрябикова, Д.С. Суслов, М.В. Быков, В.С. Ткач**  
*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*  
trufanovayulia1994@gmail.com

Бицикло[2.2.1]гептен-2, известный под тривиальным названием норборнен (НБ), и его производные могут полимеризоваться по механизму метатезиса с раскрытием цикла, радикальной, катионной и аддитивной полимеризации. Аддитивные полимеры норборнена и его производных проявляют комбинацию уникальных свойств. Это делает их привлекательными для применения в электронной промышленности и оптике. Каталитические системы на основе комплексов палладия и никеля в различных степенях окисления показывают высокую активность и селективность в обсуждаемом процессе. В данном докладе представлены результаты по синтезу новой серии катионных ацетилацетонатных комплексов палладия с анилиновыми лигандами  $[(\text{acac})\text{PdL}_2]\text{BF}_4$ , где L = *o*-метиланилин, *n*-метиланилин, 2,6-диметиланилин, 2,6-диизопропиланилин. Комплексы были получены с высокими выходами (до 90 %), их состав и структура подтверждены методами ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ , ИКС, ЭА и РСА. Синтез комплекса проводился согласно схеме:



Было установлено, что комплексы проявляют активность в полимеризации норборнена в индивидуальном виде. Однако при добавлении небольшого количества сокатализатора,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , (5–10 мольных частей) активность такой каталитической системы возрастает на порядок. С увеличением отношения В/Pd наблюдается резкое увеличение как выхода полимеров, так и молекулярной массы полимеров. Активность каталитических систем находится в интервале  $(1 \dots 5) \cdot 10^6 \text{ГПНБ}/(\text{моль}_{\text{Pd}} \cdot \text{ч})$ ,  $M_{[\eta], \text{ПНБ}} = (1 \dots 10) \cdot 10^5$  (условия реакции: растворитель –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $t = 25^\circ\text{C}$ ;  $n(\text{Pd}) = 1,33 \cdot 10^{-6}$  моль; суммарный объем 10 мл;  $[\text{НБ}]_0/[\text{Pd}]_0 = 30000$ ,  $[\text{В}]_0/[\text{Pd}]_0 = 5 \dots 250$ ).

Исследование структуры ПНБ методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и ТГА/ДСК показало, что структура соответствует аддитивному полимеру.

*Работа выполнена в рамках задания №4.353.2014/К на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки России*

## СИНТЕЗ НАНО-ДИОКСИДА ПЛАТИНЫ(IV) ИЗ ГЕКСАФТОРОКОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ

**П.А. Топчиян<sup>1,2</sup>, Л.М. Левченко<sup>1</sup>, А.А. Галицкий<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

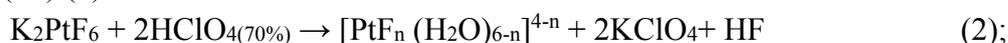
<sup>2</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
rolinda@yandex.ru*

Впервые был осуществлен синтез наноразмерного-диоксида платины(IV) из гексафтороплатината калия.  $K_2PtF_6$  получали спеканием платиновой черни с тетрафтороброматом калия согласно уравнению (1)



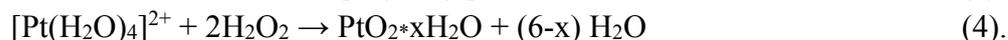
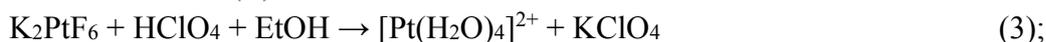
Синтез оксида платины(IV) включал две стадии:

а) взаимодействие гексафторокомплекса калия с хлорной кислотой и образование фтор-аквакомплексов платины(IV) (2)



б) термолиз раствора при температуре 150–250 °С до получения порошка рыже-коричневого цвета  $PtO_2 \cdot xH_2O$ .

Модификацией этой методики явилось проведение процесса через стадию получения промежуточного аквакомплекса Pt(II)



Протекание процесса получения акваиона платины контролировали спектрофотометрически. Индивидуальность полученных соединений  $PtO_2 \cdot xH_2O$  была подтверждена методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и РФА.

ИК-спектры  $PtO_2 \cdot xH_2O$ , идентичны для всех соединений, полученных двумя способами, в которых отмечается полоса валентных колебаний связи Pt(IV)-O при  $582 \text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания Pt(IV)-OH при  $1140 \text{ см}^{-1}$ , валентные и деформационные колебания кристаллизационной воды (при  $3395 \text{ см}^{-1}$ ,  $1636 \text{ см}^{-1}$ ).

Термоаналитические исследования  $PtO_2 \cdot xH_2O$  в атмосфере водорода и на воздухе позволили определить брутто состав диоксида как  $PtO_2 \cdot 0.4H_2O$ . РФА исследования и оценка по формуле Дебая-Шерера дает предельный размер частиц оксида платины не более 2 нм.

Синтезированные таким образом наночастицы диоксида платины являются хорошими прекурсорами для получения нанесенного на углеродную основу катализатора Адамса.

## ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСЕЙ АММИАКАТА ПАЛЛАДИЯ (II) С ХРОМАТОМ И ДИХРОМАТОМ АММОНИЯ

**Е.В. Фесик<sup>1</sup>, Т.М. Буслаева<sup>2</sup>, Т.И. Мельникова<sup>3</sup>, Л.С. Тарасова<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Самарский университет, Самара, Россия

<sup>2</sup>Московский технологический университет

(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

<sup>3</sup>Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», Москва, Россия

<sup>4</sup>Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия  
1707-fesik@mail.ru

Сообщаются результаты твердофазного взаимодействия в системах  $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$  (I) и  $3[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 - 2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (II) в инертной (Ar) атмосфере и на воздухе в интервале температур от 50 до 550 °С. Методами термического анализа и масс-спектрометрии исследованы твердофазные процессы в атмосфере аргона. Как и в случае с аммиакатом платины (II), температура начала разложения смеси с хроматом аммония ниже, чем с дихроматом. Так, начало разложения системы I происходит при 235° С, а системы II при 270 °С. Следовательно, термическая устойчивость смесей обусловлена различием в температурах начала разложения моно- и дихромата аммония.

Высказано предположение, что взаимодействие компонентов рассматриваемых смесей происходит через стадию образования металлического хрома и твердого раствора на основе палладия  $\text{Pd}_3\text{Cr}_2$ , а в случае с аммиакатом платины (II), образование твердого раствора отмечено только для системы с дихроматом аммония.

Методом РФА и химическим анализом идентифицированы конечные продукты взаимодействия в указанных системах в аргоне и на воздухе. Показано, что в инертной атмосфере продукт взаимодействия  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с хроматом аммония (VI) при температуре 372 °С содержит две фазы – Pd и  $\text{Pd}_3\text{Cr}_2$ , а при 500 °С – только Pd. Продукт взаимодействия  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  с дихроматом аммония (VI) при 340 °С содержит три фазы –  $\text{Pd}_3\text{Cr}_2$ , Pd, Cr, а при 500 °С – Pd и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Продукт твердофазного взаимодействия для рассматриваемых смесей на воздухе содержит две фазы – Pt и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Обсуждаются маршруты взаимодействия систем в инертной и окислительной атмосферах.

Данные могут быть использованы в прикладных исследованиях для низкотемпературного получения высокодисперсных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации Программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы».*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ IR(IV)/IR(III) МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

**Ян Кай Юань<sup>1</sup>, А.И. Губанов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
kai\_yuan@ngs.ru

Определение комплексных форм иридия в степенях окисления 3+ и 4+ является достаточно сложной задачей. Как отмечают исследователи «легкость, с которой иногда происходит переход Ir(3+)–Ir(4+) может вызвать досаду у химиков синтетиков». В настоящей работе были предприняты попытки определить соотношение 3+/4+ в IrCl<sub>4</sub>•1,66H<sub>2</sub>O (товарный реактив КЗЦМ). Исследования образца проводили методами: потенциометрического титрования, термогравиметрического анализа, фотоэлектронной спектроскопии.

Основным и надежным аналитическим методом определения соотношения 3+/4+ в водных растворах хлорокомплексов иридия зарекомендовала себя фотоэлектронная спектроскопия [1]. Однако, представлялось интересным использовать потенциометрическое титрование для установления соотношения иридия 3+/4+.

Навеску IrCl<sub>4</sub>•1,66H<sub>2</sub>O растворяли в концентрированной HCl в атмосфере гелия, после чего поместили в мерную колбу на 100 мл и довели до метки обезгаженной водой. Концентрацию C(Ir<sup>4+</sup>) = 0,0130 ± 0,0002 устанавливали титрованием раствором соли Мора (C = 0,05 Н). Определяли концентрацию Соли Мора (C = 0,05 Н) титрованием стандартным раствором KMnO<sub>4</sub> (C = 0,100 Н), приготовленным из стандартитра. Концентрацию C(Ir<sup>3+</sup>) = 0,029 ± 0,0003 устанавливали титрованием стандартным раствором KMnO<sub>4</sub> (C = 0,100 Н). Точки эквивалентности определяли по дифференциальным кривым титрования. Погрешности определены методом наименьших квадратов. Данные потенциометрического титрования подтверждены фотоэлектронной спектроскопией по полосам характерным для [IrCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> – C(Ir<sup>4+</sup>) = 0,0103. C(Ir<sup>3+</sup>) = 0,0236 определена по разности между концентрациями Ir(4+) в исследуемом растворе и специально окисленном HNO<sub>3</sub>.

Содержание воды и иридия устанавливали методом ТГА, проведенного в атмосферах гелия и водорода: ω(H<sub>2</sub>O) = 18,90 %; ω(Ir) = 49,35 %.

По результатам анализа предложена химическая формула для исследуемого образца: 2IrCl<sub>3</sub>•IrCl<sub>4</sub>•9H<sub>2</sub>O.

[1] Аналитическая химия металлов платиновой группы под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшал, В.М. Иванов / Москва: Комкнига, 2005–592 С.

# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 2**



**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ  
НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ  
С ГРУППОВЫМ СОРБЦИОННЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ  
И ПЛАНИРОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТА**

**Ю.В. Антонова<sup>1</sup>, Ю.А. Карпов<sup>1</sup>, М.Н. Филиппов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт  
редкометаллической промышленности “Гиредмет”», Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*  
juliav\_antonova@list.ru

Отработанные катализаторы на керамической основе, содержащие платину, палладий и родий на уровне сотых и тысячных массовых долей – весьма сложный объект для анализа в связи с целым рядом особенностей: многокомпонентность и неоднородность, наличие труднорастворимой матрицы, а также отсутствие адекватных стандартных образцов.

В данной работе исследована возможность группового концентрирования для последующего рентгенофлуоресцентного определения твердофазного концентрата платиновых металлов (ПМ) из отработанных катализаторов на керамической основе с помощью серу-, азотсодержащих сорбентов.

Для обеспечения полноты вскрытия разложение проб катализаторов на керамической основе проводили с применением автоклавного растворения навески 0,5 г в смеси  $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1:1$ , поскольку прямое кислотное растворение в традиционном варианте не приводит к полному переходу ПМ в раствор.

Изучения зависимости кинетики сорбции и установление оптимальных условий группового концентрирования и выделения проведено с применением факторного планирования эксперимента с варьированием трех основных факторов (X), влияющих на степень извлечения ПМ: кислотность раствора ( $X_1$ ); температура ( $X_2$ ); длительность контакта фаз в процессе сорбции ( $X_3$ ). В качестве откликов  $Y_i$  ( $i=1, \dots, 3$ ) рассматривали степень извлечения для каждого из 3 элементов (Pt, Pd, Rh).

На основании проведенных исследований предложен методический подход к анализу катализаторов на керамической основе, включающий предварительное рентгенофлуоресцентное изучение состава проб, разложение проб в аналитических автоклавах с резистивным нагревом, оптимизация условий группового сорбционного выделения и концентрирования, исследование аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного анализа сорбционного концентрата и оценку метрологических характеристик полученных результатов.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 26 16-33-00637\16).*

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПЕРАЦИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ГРУППОВЫХ ПРОБ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

**О.А. Белавина<sup>1</sup>, В.А. Швецов<sup>1</sup>, В.В. Пахомова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Камчатский государственный технический университет,  
Петропавловск-Камчатский, Россия*

<sup>2</sup>*АО «Камчатгеология», Петропавловск-Камчатский, Россия  
oni@kamchatgtu.ru*

Операция перемешивания проб минерального сырья является важной составляющей частью подготовки их к анализу [1, 2]. Для перемешивания групповых [3] проб золотосодержащих руд используют лабораторные смесители [4], но в производственных лабораториях операцию перемешивания групповых проб чаще осуществляют способом перекачивания или просеивания [1, 2, 5]. Следует отметить, что рекомендации авторов работ [1, 5] по выполнению способа перекачивания существенно различаются, что свидетельствует о недостаточном объеме исследований этого способа. Обоснованность рекомендаций по использованию способа просеивания [ГОСТ 23148-98] также вызывает сомнения. Авторами выполнены дополнительные исследования операции перемешивания лабораторных проб золотосодержащих руд способом перекачивания и просеивания, результаты которых позволяют сделать следующие выводы:

- 1) перемешивание групповых проб золотосодержащих руд методом перекачивания целесообразно применять для проб содержащих частицы материалов с размером более 0,071 мм в количестве не менее 0,5%;
- 2) экспрессность операции перемешивания групповых проб золотосодержащих руд способом просеивания, можно повысить в 2–4 раза, если использовать сита с размерами отверстий в диапазоне значений 1–2 мм [пат. RU № 141243];
- 3) однородность материала групповой пробы золотосодержащих руд можно оценивать с помощью методик [пат. RU № 2448337, пат. RU № 2385454].

[1] ОСТ 41-08-249-85 Управление качеством аналитической работы. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М.: ВИМС, 1985. 32 с.

[2] *Швецов В.А.* Химическое опробование золоторудных месторождений. Петропавловск-Камчатский: издательство КамчатГТУ, 2008. 220 с.

[3] *Швецов В.А., Пахомова В.В., Адельшина Н.В., Белавина О.А.* Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. № 12. С. 63–65.

[4] *Стренк Ф.* Перемешивание и аппараты с мешалками. Л.: Химия, 1975. 384 с.

[5] *Бимши Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969. 296 с.

## РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИК АНАЛИЗА ПАЛЛАДИЕВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

**Л.Д. Горбатова, М.Д. Лисиенко, А.К. Луцак, Е.А. Анчутина, Т.П. Кострикова,  
Н.А. Моричева, А.Г. Мазалецкий**

*АО «ЕЗ ОЦМ», Центральная аналитическая лаборатория,  
Свердловская область, Верхняя Пышма, Россия  
gorbatova@ezocm.ru*

АО «ЕЗ ОЦМ» производит продукцию из палладиево-вольфрамовых сплавов марок ПдВ-5 и ПдВ-20. Это определяет необходимость контроля химического состава сплавов этих марок. Ранее в центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) для этой цели использовали методику количественного химического анализа (МКХА), устанавливающую обратное комплексонометрическое титрование палладия раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого с визуальной индикацией точки эквивалентности. Главным недостатком данного метода является растянутый, трудно различимый цветовой переход окраски раствора, который требует хорошего цветовосприятия и наличия опыта у аналитика.

Недостатки классической химической методики определили необходимость разработки новых методик анализа палладиево-вольфрамовых сплавов, основанных на инструментальных методах, и стандартных образцов для их метрологического обеспечения.

В ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» были разработаны четыре стандартных образца (СО) состава палладиево-вольфрамовых сплавов с содержанием вольфрама 3, 5, 7 и 20 %, соответственно. Стандартные образцы изготовлены в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 2,3 мм. СО с содержанием вольфрама 5 % и 20 %, кроме того, выполнены в виде ленты толщиной 0,2 мм. Для оценки однородности СО использован рентгено-флуоресцентный метод. Метрологические характеристики СО (массовая доля палладия и вольфрама и погрешность аттестованного значения) установлены расчётно-экспериментальным способом по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992. Изготовленные стандартные образцы в дальнейшем были использованы для оценивания показателей точности методик измерений, основанных на титриметрическом и рентгенофлуоресцентном методах анализа.

Метод комплексонометрического титрования был автоматизирован путем применения автоматического титратора Т70 производства Mettler Toledo (Швейцария) с фототродом DP5 для определения конечной точки титрования. Использование метода автоматического титрования свело к минимуму вероятность погрешностей, вызванных человеческим фактором. Разработанная МКХА аттестована и внедрена в рутинный анализ проб сплавов марки ПдВ-20.

Разработана и аттестована методика рентгеноспектрального анализа палладиево-вольфрамовых сплавов на последовательном волновом рентгеновском спектрометре Axios MAX (PANalytical, Нидерланды). В ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» методика внедрена для рутинного анализа проб сплавов марки ПдВ-5.

Рентгеноспектральная методика анализа имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с усовершенствованной химической методикой. Она экспрессна, не требует расхода реактивов и СО, влияние аналитика на результат анализа сведено к минимуму. Точность определения палладия превосходит точность комплексонометрического метода. Поэтому, при возможности подготовки соответствующей пробы, использование рентгеноспектрального метода является предпочтительным.

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ В ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ПРОБИРНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ**

**Л.Д. Горбатова, Е.В. Курбатова, Д.В. Поздин, В.П. Юрков**  
*АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Свердловская обл., Верхняя Пышма, Россия  
gorbatova@ezocm.ru*

В настоящее время из-за введения жёстких требований к составу вредных примесей в выхлопных газах автомобилей и увеличивающейся автомобилизации спрос на автокатализаторы и их утилизацию очень высок и продолжает расти. Задача возврата драгоценных металлов в оборот в виде регенерированных автомобильных катализаторов является в настоящее время высоко актуальной. В то же время повышение эффективности и сроков переработки вторичного сырья требует обеспечивающих высокую точность и производительность методик анализа.

Существующие методы анализа отработанных автокатализаторов с мультикислотным вскрытием, сплавлением с различными плавнями достаточно длительны и трудоемки. Кроме того, при использовании таких методов пробоподготовки в анализируемый раствор попадают значительные количества веществ, осложняющих измерения. Пробирная плавка и последующее определение металлов платиновой группы атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) значительно превосходит все аналитические методы по скорости и простоте операций, полноте извлечения и надежности.

В центральной аналитической лаборатории (ЦАЛ) АО «ЕЗ ОЦМ» разработана методика определения платины, палладия, родия в отработанных автокатализаторах с предварительным коллектированием на свинец и последующим определением на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5100 производства фирмы Agilent Technologies (Австралия). Выбран материал присадки, предупреждающей потери металлов платиновой группы при купелировании, а также позволяющей легко перевести сплав в раствор при помощи смеси соляной и азотной кислот и не создающей помех при измерениях.

Правильность методики оценена с помощью стандартных образцов состава автомобильных катализаторов зарубежного производства (NIST SRM 2556, NIST SRM 2557, ERM-EB504, ERM-EB503a). Проведено сравнение результатов анализа, получаемых по разработанной методике и результатов анализа немецкой лаборатории Institut für Materialprüfung Glörfeld GmbH.

Внедрение методики в ЦАЛ АО «ЕЗ ОЦМ» позволило сократить аналитический цикл и увеличило производительность при анализе отработанных автомобильных катализаторов.

## ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ПРОБООТБОРА КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ

**А.С. Комлев<sup>1</sup>, В.И. Богданов<sup>2</sup>, Г.Р. Исхакова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Таилс КО», Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия

Переработка вторичного драгосодержащего сырья является динамично развивающимся направлением освоения техногенных ресурсов.

Вторичное драгосодержащее сырье представлено разными видами, в частности это катализаторы (нефтехимии и автокатализаторы), отвалы и хвосты добывающих предприятий и металлургических производств, шламы предприятий азотной промышленности и др.

На всех этапах производства неотъемлемой частью технологического процесса является опробование. Опробование предназначено как для определения параметров технологических процессов с целью контроля и управления, так и для определения качественных показателей исходного сырья и продуктов переработки, на основании которых производятся финансовые расчеты между поставщиками и переработчиками. В указанном контексте особую ответственность приобретает входной контроль драгосодержащего сырья, заключающийся в правильном опробовании каждой партии, поступающей на переработку.

Нормативные документы, регламентирующие процедуру опробования, основаны на учете двух известных погрешностей результата опробования – *случайной и систематической*.

Развитие современных теоретических знаний в области процессов опробования, основанных на асимметричных распределениях массовой доли контролируемого компонента по опробуемому массиву, позволило установить новую погрешность опробования, получившую название *вероятной систематической погрешности (ВСП)*.

Современный уровень развития техники и технологии опробования позволяет использовать для отбора проб драгосодержащего сырья комбинированный способ, снижающий случайную погрешность результата и исключаящий влияние ВСП. Технологической основой комбинированного способа отбора проб является отбор большого количества точечных проб от любой партии продукта (за любой контрольный период) с последующим усреднением и сокращением каждой из них.

Существующая статистика опробования драгосодержащего сырья дает возможность количественного определения ВСП.

Так, при опробовании катализатора АПК-0,5 путем отбора точечных проб из объема каждого тарного места установлены значения массовой доли палладия в каждой из партий, составившие от 0,41 до 0,50 % при среднем значении по всем партиям 0,47 %. При опробовании того же катализатора на дисковом сократителе типа СОД-2, реализующего комбинированный способ отбора проб, массовая доля палладия составила от 0,47 до 0,56 % при средней массовой доле 0,51 %. Результаты опробования при наличии ВСП и результаты опробования при отсутствии ВСП характеризуются систематическим занижением массовой доли палладия, составляющим 0,04 % для опробования при наличии ВСП.

Опробование катализаторов риформинга путем последовательного отбора точечных проб на двух ротационных делителях типа LMS-MR (с выходом 10 % пробы на первом и 5 % на втором при частоте отбора точечных проб 30 мин<sup>-1</sup>, т.е. с одной партии отобрано не менее

12000 точечных проб) так же в сравнении с отбором пробы от каждого тарного места показало занижение среднего значения массовой доли платины при наличии ВСП на 0,012 % : 0,233 % при наличии ВСП и 0,245 % без ВСП).

Изучение ВСП на примере опробования партий драгосодержащего сырья подтверждает, что применение способа комбинированного отбора проб позволяет исключить влияние ВСП на результат опробования. Важно, что при реализации способа комбинированного отбора проб требования действующей нормативной документации не нарушаются, при этом не учтенная нормативной документацией ВСП будет исключена из результата опробования.

# МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au и Ag С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОЛЛЕКТИРОВАНИЕМ НА НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН БЕЗ СБРОСА МАТРИЦЫ

**В.А. Коротков<sup>1</sup>, А.П. Кузнецов<sup>2</sup>, А.Ю. Лейкин<sup>3</sup>, Т.И. Великая<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

vakor@nickel

<sup>2</sup>ФГУП ЦНИГРИ, Москва, Россия

kuznetsov248@mail.ru

<sup>3</sup>Московское представительство Intertech Trading Corporation, Москва, Россия

leykin@intertech-corp.ru

Определение восьми драгоценных металлов (ДМ) в коллекторе (никелевом штейне) в Контрольно-аналитическом управлении ПАО «ГМК «Норильский никель» и Испытательном аналитическом центре ООО «Институт Гипроникель» выполняют по трем методикам, отличающимся пробоподготовкой и инструментальным окончанием:

1. Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и/или масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП) определение Pt, Pd, Rh, Ru, Ir и Au.

Навеску пробы штейна растворяют в соляной кислоте, при этом сульфиды Ni и частично сульфиды Cu и Ag образуют растворимые хлориды. Сульфиды ДМ остаются в нерастворимом остатке (НО). Раствор фильтруют через тигель Шотта или Гуча. Фильтрат отбрасывают, НО растворяют в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты или пероксида водорода, при этом образуется летучая четырехокись осмия. В растворе измеряют концентрации Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au методами АЭС-ИСП и/или МС-ИСП.

2. Атомно-абсорбционное (АА) определение серебра.

Навеску штейна растворяют при нагревании в разбавленном растворе серной кислоты, при этом сульфиды меди и никеля частично растворяются, сульфиды ДМ остаются в НО. Раствор фильтруют, растворяют НО, как описано в п. 1, измеряют концентрацию серебра методом пламенной АА.

3. МС ИСП определение осмия.

Навеску штейна растворяют и фильтруют раствор, как описано в п. 1. НО растворяют в смеси азотной кислоты и брома, в растворе измеряют концентрацию осмия методом МС-ИСП.

Авторами предложена методика МС-ИСП определения всех восьми ДМ с предварительным коллектированием на никелевый штейн. Навеску штейна растворяют в соляной кислоте, после полного растворения сульфидов цветных металлов в раствор приливают небольшое количество азотной кислоты. НО растворяют при умеренном нагревании, в растворе измеряют концентрации Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Os.

В работе использован масс-спектрометр Thermo Scientific iCAP Qc с реакционно-столкновительной ячейкой для подавления спектральных наложений. Режим с ячейкой использовали при определении Rh, Ru и Pd для устранения полиатомных наложений от элементов матрицы (Cu, Ni). Другие ДМ определяли в стандартном режиме.

## РАСТВОРЕНИЕ ОСМИЯ В ЦАРСКОЙ ВОДКЕ

**И.С. Остапчук<sup>1</sup>, В.А. Коротков<sup>2</sup>, Н.П. Шихарева**

<sup>1</sup>ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия  
src@gidrometall.ru

<sup>2</sup>ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия  
vakor@nickel.spb.ru

Для растворения порошка осмия используют методы спекания/сплавления со щелочами или пероксидами металлов. Недостатки этих методов – загрязнение металлами плавня и тигля (при сплавлении со щелочами и пероксидом натрия) или длительность и трудоемкость процесса (спекание с пероксидом бария).

В количественном анализе драгоценных металлов используют, как правило, солянокислые растворы. Однако, подкисление щелочных растворов, содержащих  $[\text{OsO}_4]^{-2}$ , приводит к потере осмия вследствие образования летучей двуокиси по реакции диспропорционирования [1].



Кроме  $\text{OsO}_2$  одновременно образуется летучая четырехокись осмия  $\text{OsO}_4$  [2].

Для исключения потерь осмия по указанным выше реакциям были опробованы различные способы растворения осмия в кислотах, литературные сведения о которых противоречивы. Утверждается, что осмий в виде порошка или губки не растворяется в «царской водке» [2], а в других источниках указано, что осмий растворяется в дымящей азотной кислоте и «царской водке» [3].

В ИАЦ ООО «Институт Гипроникель» была проведена работа по растворению осмия.

Навеску порошка осмия массой 0,1000 г растворяли в 8–10 см<sup>3</sup> раствора «царской водки» при 80°C в плотно закрытом полипропиленовом контейнере в течение 8 час. Навеска осмия полностью растворилась. Раствор перенесли в мерную колбу 6 н соляной кислотой, долили до метки этой же кислотой.

Раствор устойчив в течение длительного времени и может использоваться для приготовления градуировочных растворов.

[1] С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, И.В. Прокофьева и др. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы. М.: Наука, 1972, - 614 с.

[2] Б.В. Некрасов. Основы общей химии. М.: Химия, 1973, II, - 688 с.

[3] В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966, - 1112 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ КОЛЛЕКТИРОВАНИЯ НА СОКРАЩЕННЫЙ НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН

**Е.Л. Парамонова, И.Г. Тарасова, И.С. Остапчук, Е.Г. Зотова, С.И. Лаевский**  
*ООО «НИЦ «Гидрометаллургия», Санкт-Петербург, Россия*  
src@gidrometall.ru

Современные методы измерения позволяют определять драгоценные металлы (ДМ) без коллектирования при содержании не менее 0,05 г/т, анализ очень бедных продуктов необходимо выполнять с использованием различных методов коллектирования.

Авторы использовали коллектирование ДМ на никелевый штейн [1]. Этот метод хорошо известен и используется в различных лабораториях. В 2014г введен в действие ГОСТ на определение ДМ в руде сульфидной медно-никелевой [2].

В связи со спецификой работы лаборатории (ограниченное количество материала пробы для анализа, отсутствие дубликата пробы) подобраны условия плавки на сокращенный никелевый штейн с последующим его растворением и измерением концентрации ДМ на масс-спектрометре. Разработана методика анализа проб: горные породы, руды различного состава и генезиса, катализаторы, технологические продукты: кеки, шлаки, шламы. Плавка на сокращенный никелевый штейн характеризуется невысоким коэффициентом обогащения (всего в 2-4 раза), но позволяет свести большое многообразие анализируемых проб к более или менее однотипной матрице, основная масса которой легко растворима в соляной кислоте, а также удалить мешающие компоненты пробы в виде шлака.

В зависимости от содержания ДМ, растворение штейна выполняли различными способами: без сброса матрицы, с частичным или полным сбросом матрицы. Подобраны условия измерения платины, палладия, родия, рутения, иридия, золота и серебра на масс-спектрометре.

Таким образом, предложена методика выполнения измерений ДМ на атомно-эмиссионном спектрометре с ИСП и масс-спектрометре с ИСП для различных продуктов после коллектирования на сокращенный никелевый штейн.

[1] Справочник под редакцией И.Ф. Барышникова. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. М.: «Металлургия», 1978. -431с.

[2] ГОСТ Р 55558-2013 Руда сульфидная медно-никелевая. Масс-спектрометрический метод определения содержания платины, палладия, родия, рутения, иридия и золота с предварительным коллектированием на никелевый штейн.

## ПРЕЦИЗИОННОЕ ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЯХ, СЛАНЦАХ И СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ

**Л.И. Плескач, Г.Д. Чиркова, Н.М. Конышев**  
*НВП «ГЕОТЕХВИМС», Наро-Фоминск, Россия*  
pleskachl@yandex.ru

Аналитикам памятна эпопея подсчета запасов месторождения «Сухой лог», когда пришлось признать, что при анализе углисто-сульфидных руд наиболее близкими к истине оказались результаты прямых методов. При этом результаты анализа пробирным методом разных лабораторий, например, по платине, отличались в разы. Одной из причин ошибок при оценке месторождений является отсутствие прецизионных методов анализа, пригодных для диапазона содержаний 0,1-1,0 ( $n \times 10^{-5}$  %). Этот диапазон включает как бортовой уровень при добыче, так и оценку «хвостовых» потерь. Применяемые сейчас стандартные методы имеют допустимую погрешность до 30 % отн. (третья категория точности). Это при отсутствии осложняющих анализ компонентов, например, углистых. Очевидно, что уменьшение погрешности анализа хотя бы до 10 % (первая категория точности) существенно снизит потери драгметаллов при добыче и обогащении руд.

Атомно-абсорбционный метод отличается высокой спектральной селективностью, но химическая пробоподготовка увеличивает зависимость результатов анализа от состава пробы. Поэтому прямое введение порошковой пробы в атомизатор позволяет не только сократить длительность и повысить чувствительность анализа, но и улучшить метрологические характеристики. При массовом анализе геологических проб и хвостов обогащения из двух навесок по 10 г СКО не превышало 5% отн (для 0,1-1,0 г/г Au). Благодаря прямому вводу в пламя большой массы пробы (10-25 г), а не ее раствора, чувствительность анализа возрастает в среднем в 100 раз.

Для реализации метода необходимы атомизатор Л.И. Плескача и адаптированный к нему спектрометр «Квант-2» московской фирмы «Кортэк». При навеске пробы 10 г длительность измерения аналитического сигнала 120 с. Метод проверен при определении Pt, Pd, Rh и Au в углях, сланцах, рудах и успешно испытан на пробах бактериальной технологии добычи драгметаллов. Производительность предлагаемого метода при массовом анализе от 20 до 40 навесок в час (масса 1–25 г). При этом стоимость анализа в 10 раз меньше атомно-абсорбционного метода с кислотным разложением и в 50 раз ниже стоимости пробирного анализа. Впервые появилась возможность мгновенно определять долю драгметаллов, связанных с углисто-сульфидными компонентами. Компактность спектрометра «Квант» позволяет применять метод в поле (поиск, разведка, добыча).

## ОБ ОПАСНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОШИБОЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИ УСКОРЕННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКЕ

**Д.И. Плескач, Г.Д. Чиркова**  
*НВП «ГЕОТЕХВИМС», Наро-Фоминск, Россия*  
pleskachl@yandex.ru

Метод атомной абсорбции благодаря высокой селективности является наиболее надежным и широко распространенным во всем мире методом определения драгметаллов. Доля его оценивается в одну треть всех определений драгметаллов. И это несмотря на то, что при анализе минсырья необходим этап преобразования порошковой пробы в раствор, по времени это занимает от 1,5 до 5 часов для золота, а для платиноидов – до 24-х часов. При этом производительность фотометрирования растворов достигает 120 проб/час. Конечно, такое колоссальное различие длительности этапов анализа всегда побуждало аналитиков искать пути сокращения продолжительности пробоподготовки. Нам удалось с помощью ультразвука (УЗ) сократить длительность разложения в царской водке золотометрических проб до 8 мин. Было создано автоматическое УЗ устройство для разложения навесок массой 50 г, которое в связке с атомно-абсорбционным спектрометром обеспечивало производительность анализа 30 проб/час. В 1989 году автоматическое УЗ устройство растворения порошковых проб было отмечено серебряной медалью ВДНХ СССР.

Для оперативного контроля полевых поисково-разведочных работ было создано компактное устройство «Волна», которое сегодня известно как «Золотинка». Эти УЗ устройства позволяют извлечь золото из навески 50 г и могли бы, кажется, обеспечить нужную оперативность контроля. Однако наличие в технологических пробах реагентной органики, которая не окисляется царской водкой, приводит к занижению результатов анализа. Поэтому необходимо прокалывать пробу 2,5–3 часа в муфеле, что лишает метод экспрессности. Однако по производительности УЗ разложение значительно превосходит стандартное кислотное и себестоимость его ниже.

В последние годы в некоторых лабораториях стали использовать дешевые УЗ ванны промышленного назначения, рабочая частота которых в 100 раз меньше применяемой нами. Естественно, часто получаются заниженные результаты. К нам обращались технологи с просьбой помочь разобраться в причинах занижения и разброса результатов анализа при контроле процесса кучного выщелачивания, а также бактериальной добыче золота. В обоих случаях использовали УЗ ванны промышленной частоты.

При бактериальной технологии критичной оказалась даже механическая подготовка. Присутствие бактерий замедляет сушку пульпы, спешка приводит к образованию комковатой порошковой пробы, что при анализе увеличивает СКО с 1 % до 15–20 % на уровне 18–50 % Au.

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА

**А.С. Холмогорова, Л.К. Неудачина**

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина  
Екатеринбург, Россия  
kholmogorova@mail.ru*

Важным направлением в практике применения сорбционных материалов является целенаправленный синтез новых избирательных сорбентов и улучшение аналитических характеристик уже известных природных и синтетических материалов путем введения в матрицу сорбента функциональных группировок, способных взаимодействовать с ионами металлов с образованием комплексов, хелатов или ионных ассоциатов.

Для извлечения ионов палладия(II) из разбавленных многокомпонентных растворов предложен полисилоксан с привитыми дитиооксамидными группами (ДТОАПС) [1]. Предлагаемый в настоящей работе способ сорбционно-спектроскопического определения палладия(II) заключается в количественной сорбции металла на указанном сорбенте из 0,5–4,0 М соляной кислоты с последующим определением его в растворе элюента методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Установлено, что определению палладия(II) не мешают 100-кратные избытки ионов платины(IV), меди(II), никеля(II), кобальта(II), кадмия(II), цинка(II), свинца(II), кальция(II) и магния(II). Кроме того, преимуществом и отличительной особенностью предлагаемого способа является высокая скорость сорбционного процесса и высокая сорбционная емкость сорбента по палладию (II) [2].

Построение изотерм сорбции [2] позволило сделать заключение, что один ион палладия(II) связывается с дитиооксамидными группами в соотношении 3:2. Предполагается, что причиной извлечения больших количеств ионов металла на ДТОАПС может быть образование полимерных комплексов палладия(II) с хлоридными мостиками на поверхности полисилоксана. Анализ ИК-спектров ДТОАПС после сорбции ионов палладия(II) позволил получить информацию о координации донорных атомов дитиооксамидных групп с ионом металла. Установлено, что на поверхности сорбента образуются устойчивые хелатные циклы с координационными связями N-Pd-S, что объясняет избирательное извлечение ионов палладия(II) из растворов сложного состава.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00292 мол\_а.*

[1] Холмогорова А.С., Неудачина Л.К., Пузырев И.С., Пестов А.В. Сорбционное извлечение переходных металлов дитиооксамидированным полисилоксаном // Журн. прикл. химии. – 2014. – Т. 87, В. 10. – С. 1449-1456.

[2] Галиева З.Р., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К. Новый высокоемкий сорбент для извлечения благородных металлов // IV конкурс научных работ студентов ИЕН УрФУ. Тез. науч. работ. – Екатеринбург, 2016. – С. 34.

## О ВЫБОРЕ СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

**Е.В. Шабанова<sup>1</sup>, И.Е. Васильева<sup>1</sup>, В.А. Лабусов<sup>2,3,4</sup>, О.А. Неклюдов<sup>3</sup>, А.А. Дзюба<sup>2,3,4</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*  
vasira@igc.irk.ru

<sup>2</sup>*Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*ООО «ВМК-Оптоэлектроника», Новосибирск, Россия*

<sup>4</sup>*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия*

Метод сцинтилляционной атомно-эмиссионной спектроскопии (САЭС) с дуговым разрядом позволяет непосредственно в порошках геологических и технологических проб оценить одновременно: валовые содержания БМ; фазовый состав и размеры частиц, содержащих БМ; общее количество частиц-носителей БМ и их распределение по размерам. Несмотря на то, что современные приборы для атомно-эмиссионной спектроскопии весьма разнообразны и эргономичны, не все из них пригодны для сцинтилляционного анализа. Они должны обладать способностью непрерывного введения вещества в плазму, минимальным временем накопления (базовая экспозиция) и считывания аналитического сигнала и, что немало важно, программным обеспечением, способным обрабатывать сцинтилляционные сигналы. Разработанные технологии метода САЭС реализованы на спектральных комплексах с высокоскоростными фотодиодными линейками [1]. Фирма ООО "ВМК-Оптоэлектроника" производит спектральные установки для сцинтилляционного анализа, работающие по способу вдувания-просыпки ("ПОТОК") и вдувания (плазматрон); в качестве детектора используются многоканальные анализаторы эмиссионных спектров (МАЭС) с разным типом фотодиодов; линейки могут быть размещены в кассетной части спектрографов, например, СТЭ-1 или ДФС-458, или же встроены в спектрометр Грант [2]. Кроме приборов значимая роль отводится программам обработки сцинтилляционных спектров, которые, начиная с 2009 года, разрабатываются и совершенствуются [3]. Однако, при стремлении к унификации приборов, до сих пор отсутствуют рекомендации, объединяющие теоретические исследования и практические применения, каким должно быть сочетание приборов и аппаратуры для САЭС. Для составления рекомендаций по использованию алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров требуются дополнительные исследования. Поэтому в докладе сделана попытка оценки пригодности существующих приборов и алгоритмов обработки сцинтилляционных спектров к реальным геологическим и технологическим пробам.

[1] Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1-II. С. 24-33.

[2] Бабин С.А., Лабусов В.А., Селюнин Д.О., Дзюба А.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-II. С. 108-114.

[3] Семёнов З.В., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Ващенко П.В. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1-II. С. 81-88.



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция 3**



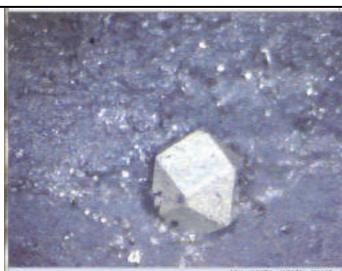
**ПРИМЕСИ БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ  
В БУРЫХ УГЛЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА  
«КУЛАН» И «ШОПТЫКОЛЬ»**

**К.Ж. Айбеков, Л.И. Василенко, Н.Г. Каменский,  
Э.Н. Каменская, А.А. Поярель, Г.А. Шевелев**

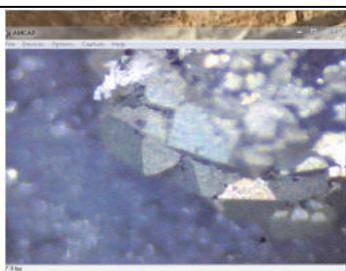
*ТОО «Два Кей», ТОО «Центр Консалтинг», Алматы, Республика Казахстан  
german@2k.kz*

Комплексной переработке угольных месторождений в настоящее время уделяется значительное внимание не только с точки зрения энергетики, но и с позиции попутного извлечения редких и драгоценных металлов.

Элемент	М-е Кулан проба-1, ppm, %	М-е Кулан проба-2, ppm, %	М-е Шоптыколь ppm, %	М-е Шоптыколь- зола ppm, %	Включения в угле м-я Кулан, ppm, %
Pb	7	28	<2	63	34
Cu	43	64	27	0,02%	43
Fe	0,5%	0,52%	0,7%	8,6%	8,6%
W	36	12	53	160	5
V	265	233	188	372	123
S	2,3%	2,3%	1,1%	14,8%	9%
Ti	0,85%	0,63%	0,07%	0,75%	0,24%
Zr	0,0258%	0,0241%	0,026%	0,0244%	0,0072%
Co	<20	<20	<20	<1	<20
U	71	51	<0,9	4,3	10
Y	44	47	8	74	17
Ta	<20	<20	<20	<20	39
Th	<1	12	<1	17	0,6
Ag	0,8	0,8	1	<0,6	<0,3
Au	<0,3	<0,5	<1	<4	<0,2
Pt	<0,3	<0,5	<1	<4	<0,2
Ir	-	<0,4	<1	<1	-
Os	-	<0,4	<1	<1	-
Re	-	2	4,6	-	-
Ce	-	<0,7	-	-	-



*Рис. 1. Одиночный кристалл пирита на поверхности угля м-я Кулан*



*Рис. 2. Кристаллы пирита разной формы на поверхности угля м-я Кулан*



*Рис. 3. Сrostки кристаллов пирита на поверхности угля м-я Кулан*

Вопросу изучения состава примесей в бурых углях и технологии их извлечения посвящено много работ, в которых показано значимое содержание таких благородных и редких

металлов как: Au, Pt, Pd, Ag, а также Ge, Zr, Nb, W, Ta, Ti и других элементов. Однако до сих пор не разработана экономически приемлемая технология их извлечения. В нашей работе изучался состав бурых углей месторождений Казахстана «Кулан» и «Шоптыколь». Результаты даны в таблице. Золото и платиновые металлы меньше пределов обнаружения RFA ED – метода, использованного нами. Осмий и иридий могут присутствовать в углях, поскольку они входят в состав осадков космогенного происхождения. Содержание осмия и иридия в космогенных осадках в 1000 раз больше чем в земной коре. Нами также изучался состав включений в углях. На фотографиях показаны включения отдельных кристаллов, так и сростков. Видно, что сростки формируются из отдельных кристаллов. Состав кристаллов соответствует пириту, что и видно из таблицы. Размеры кристаллов от 0,2 мм и менее.

**ЭКСТРАКЦИЯ ПЛАТИНЫ(IV) И ПАЛЛАДИЯ(II)  
ПРОПИКОНАЗОЛОМ И ПЕНКОНАЗОЛОМ  
ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ  
ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ  
И АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Г.Р. Анпилогова, Р.А. Хисамутдинов, Л.Г. Голубятникова, Ю.И. Муринов**  
*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*  
hisam@anrb.ru

Отработанные алюмоплатиновые и алюмопалладиевые катализаторы являются значимым вторичным сырьевым источником МПГ. Универсальной технологической схемы переработки таких катализаторов нет. Перспективным и технологичным методом извлечения платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов выщелачивания отработанных катализаторов является экстракция. В связи с этим актуален поиск высокоэффективных и селективных экстрагентов для извлечения ионов данных металлов из сильно кислых растворов со значительным солевым фоном.

В данной работе изучена экстракция платины(IV) и палладия(II) из модельных солянокислых растворов выщелачивания обожженных отработанных платино-рениевого, платино-никелевого и палладиевого катализаторов АПК-2 на основе  $Al_2O_3$  доступными промышленными реагентами пропиконазолом и пенконазолом. Установлена высокая эффективность и селективность реагентов по отношению к платиновым металлам.

Определены оптимальные условия 10-кратного концентрирования платины(IV) пенконазолом (хлороформ) из модельных растворов выщелачивания алюмоплатиновых катализаторов и палладия(II) пропиконазолом (толуол с 15 об% *n*-деканола) и пенконазолом (хлороформ) из модельных растворов выщелачивания алюмопалладиевого катализатора с высокоселективным извлечением более 99.9% платинового металла за одну ступень экстракции. Показано, что реэкстракция платины(IV) осуществляется более, чем на 99% солянокислым раствором тиомочевины, палладий(II) полностью реэкстрагируется раствором 4 моль/л  $NH_4OH$ . Включение стадии экстракционного концентрирования платинового металла пропиконазолом или пенконазолом в гидрометаллургическую схему переработки отработанных катализаторов позволит селективно извлечь из катализатора в реэкстракт более 98% платины или 99% палладия при растворении 99% платинового металла в процессе выщелачивания раствором соляной кислоты в присутствии  $H_2O_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-6 Отделения химии и наук о материалах РАН.*

## ПЕНКОНАЗОЛ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭКСТРАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Г.Р. Анпилогова, Р.А. Хисамутдинов, Л.Г. Голубятникова, Ю.И. Муринов

*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*

hisam@anrb.ru

В настоящее время актуален поиск новых эффективных и селективных экстрагентов для извлечения палладия(II) из азотнокислых растворов аффинажного производства благородных металлов и нитратно-нитритных рафинатов ПУРЕКС-процесса. Ранее было установлено, что доступный промышленный реагент (*RS*)-1-[2-(2,4-дихлорфенил)пентил]-1H-1,2,4-триазол (пенконазол) является эффективным экстрагентом для извлечения палладия(II) и золота(III) из солянокислых растворов. В данной работе изучена экстракция палладия(II) из азотнокислых растворов пенконазолом (хлороформ) при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , В:О = 1:1 и времени контакта фаз 60 мин.

Установлено, что пенконазол эффективно извлекает палладий(II) из растворов 0.1–5 М  $\text{HNO}_3$  с высокой селективностью (ионы сопутствующих металлов железо(III), медь(II), никель(II) и свинец(II) не экстрагируются). В области концентраций 2–4 М  $\text{HNO}_3$ , соответствующей кислотности рафинатов ПУРЕКС-процесса, палладий(II) может быть селективно отделен от лантанидов(III). При одинаковых условиях палладий(II) извлекается пенконазолом значительно эффективнее серебра(I) ( $D_{\text{Pd}} \sim 10^3$ ,  $D_{\text{Ag}} = 1.2$ ; 1 М  $\text{HNO}_3$ ), оптимальная кислотность для разделения данных металлов – 3–5 М  $\text{HNO}_3$  ( $D_{\text{Pd}} \sim 10^3$ ,  $D_{\text{Ag}} = 0.1\text{--}0.3$ ).

Основные закономерности экстракции палладия(II) изучены при кислотности водной фазы 1 М  $\text{HNO}_3$ . Крутой наклон изотерм экстракции свидетельствует о высоком экстракционном сродстве пенконазола по отношению к палладию(II). Сольватное число палладия(II), определенное методом насыщения, равно 2. Изучение экстрагируемого соединения палладия(II) методами элементного анализа, ЭСП и ИК спектроскопии показало, что оно является нейтральным комплексом типа  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ , в котором нитрат-ион координирован к иону металла монодентатно, а пенконазол – через атом N4 триазольного кольца. Предложен координационный механизм экстракции палладия(II) пенконазолом. Экстракция палладия(II) в температурном интервале 10–30°C является экзотермической и определяется энтропийным фактором. Палладий(II) полностью реэкстрагируется за 10 мин солянокислым раствором тиомочевины или 3–4 М раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  при В:О = 1:1. Показана возможность 10-кратного экстракционного концентрирования палладия(II) с полным его извлечением за 20 мин ( $C_{\text{Pd вод}} = 0.006 \text{ М}$ ,  $C_{\text{L орг}} = 0.2 \text{ М}$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-6 Отделения химии и наук о материалах РАН.*

**ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) И МЕДИ(II)  
ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ  
«ЖЁСТКОГО» ГИДРАТНОГО КЕКА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**Н.Г. Афзалетдинова, Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов**

*Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия*

hisam@anrb.ru

В процессе аффинажа металлов платиновой группы образуются сложные растворы, содержащие наряду с благородными, цветные и черные металлы с высоким содержанием родия. Примером такого раствора может быть раствор «жесткого» гидратного кека. После выделения платины, палладия, иридия и железа в растворе остаются родий и медь, разделение которых представляет существенную проблему. Нами предлагается экстракционный метод, позволяющий извлечь родий(III) и медь(II), с последующим разделением данных металлов на стадии реэкстракции. Метод состоит в экстракции родия(III) и меди(II) из модельного раствора «жесткого» гидратного кека (0.197 М Rh(III), 0.0017 М Cu(II), 50 г/л NaCl и 4 М HCl) 0.125 М раствором 1-[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-1H-1,2,4-триазола (соотношение водной и органической фаз (В:О) 1:1, 20°C, время контакта фаз 5 мин, разбавитель толуол с 15 % об. деканола). За одну ступень экстракции степень извлечения меди(II) составляет 98 %, а родия(III) – не менее 63 %. Реэкстракцию родия(III) из экстракта осуществляли 10 % водным раствором хлорида аммония при В:О = 1:2 и времени контакта фаз 5 мин. За одну ступень родий(III) реэкстрагировали на 98–99 %, а затем последовательно извлекали медь(II) 6 % водным раствором аммиака (В:О = 1: 2,5 мин). За одну ступень медь реэкстрагируется в водную фазу не менее, чем на 98 %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН.*

## ЛЕГКОРЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА

**Н.В. Балановский, О.Н. Мятковская**

*Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия*

N32461885@yandex.ru

Для организации импортозамещающего производства (предположительно на ПО «ТОКЕМ») легкорегенерируемого сорбента для извлечения золота из цианидных сред сотрудниками АО «ВНИИХТ» разработана технология синтеза слабоосновного полифункционального анионита с условным названием «Россион-15». Методика следующая: сначала синтезируют терполимер акрилонитрила, дивинилбензола и стирола; порообразователь алкилбензин. Затем проводят аммонолиз полиакрилонитрильного компонента диэтилентриамином. Полученный анионит содержит слабоосновные аминные первичные, вторичные и третичные (имидозолинные) функциональные группы, которые разделены «балластными» стирольными фрагментами, регулирующими расстояние между функциональными группами. Оптимальное сочетание сорбционных и десорбционных свойств достигается при содержании стирола 50 % масс. Для увеличения степени десорбции золота с 95 % до 98 % проведено частичное, на 15–20 %, алкилирование первичных аминогрупп анионита монохлоруксусной кислотой.

Полученный сорбент имеет следующие характеристики:

**Таблица 1. Сравнительные сорбционные характеристики анионитов**

Марка сорбента	Содержание в сорбенте, мг/г					Селективность, Au / $\Sigma$ прим.
	Au	Cu	Zn	Fe	Ni	
Россион -15	5,56	0,21	2,25	0,82	0,31	1,54
PuroGold S 992	5,43	0,04	3,35	1,04	0,05	1,21

состав раствора, мг/л: Au 3.93; Fe 2,63; Cu 14.9; Zn 14.6; Ni 3.63; NaCN 270; pH 10.5

При десорбции в статических условиях раствором 10 г/л NaOH + 50 г/л NaCN; 60 °С; 8 час.; Т:Ж = 1:500 остаточное содержание золота в анионитах Россион-15 и PuroGold S 992 составляет 0,135 и 0,214 мг/г, соответственно. Степень десорбции золота в этих условиях составляет 97,6 % и 96,1 %, соответственно. Механическая прочность 99 %.

Полученные результаты показывают идентичность основных характеристик легкорегенерируемых анионитов для извлечения золота Россион-15 и PuroGold S 992.

*Настоящая работа выполнена в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по Соглашению № 14.579.21.0100 от 19 августа 2015 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57915X0100.*

1. Пат. RU 2387673, Способ получения пористых слабоосновных анионитов / Балановский Н.В., Зорина А.И., Ильинский А.А. и др.; ОАО «ВНИИХТ», г.Москва; МПК: С 08 F 220/44, заявл. 15.08.2008; опубликован. 27.04.2010.
2. В.Н.Алексеев, А.М.Мутьев, В.П.Волков «Промышленное применение смолы PuroGold для сорбции золота из цианидсодержащих сред на предприятиях ГК «Петропавловск». Цветные металлы, 2010, №1, стр.23–26.
3. Пат. RU 2493915, Способ получения легкорегенерируемого ионита / Балановский Н.В., Зорина А.И., Мятковская О.Н.; АО «ВНИИХТ», г.Москва; МПК:С 08 F 220/44, заявл.12.04.2012; опубликован. 27.09.2013.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

**О.Л. Берсирова, В.С. Кублановский**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, Киев, Украина*  
bersibol@ukr.net

Для обеспечения качества сборочно-монтажных работ изделий микроэлектроники необходимы покрытия драгметаллов, с заданными функциональными свойствами. Получение высоконадежных соединений при использовании локального золочения и ограничения толщины золотых покрытий возможно путем решения ряда взаимосвязанных проблем: обеспечения оптимальных функциональных свойств золотых покрытий, моделирования и оптимизации сборочно-контактных операций в производстве изделий электроники. Исследована прочность ультразвуковой микросварки (разварки) и пайки функциональных покрытий золота, в зависимости от различных кинетических условий электроосаждения из комплексного фосфатного электролита на основе комплекса  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Установлено, что осаждение в диапазоне смешанной кинетики (плотность тока  $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ ) позволяет увеличить прочность микросварных соединений до 12 сН при условии полного отсутствия дефектных соединений в условиях их автоматической разварки. В процессе УЗС алюминиевых проволочных выводов к контактными площадкам с золотым покрытием, осажденным при более высоких плотностях тока, снижается степень пластической деформации гребешков микровыступов и растекание их в углублениях, что является препятствием увеличению прочности микросварных соединений. Исследование механической прочности паяных соединений по золотым покрытиям корпусов ИС типа 401.14-5 после термосостаривания на протяжении 1000 часов при температуре  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  позволили сделать выводы о том, что потеря прочности соединений в меньшей степени происходит для плотноупакованных, мелкозернистых покрытий, полученных осаждением при потенциалах, которые отвечают диапазону смешанной кинетики.

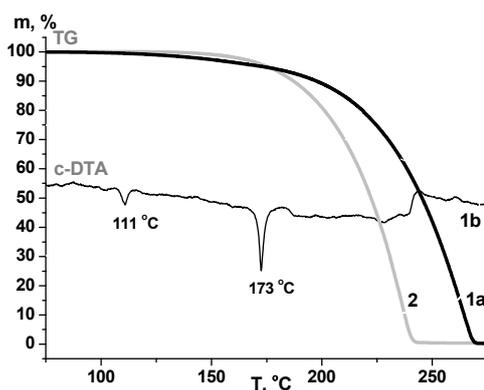
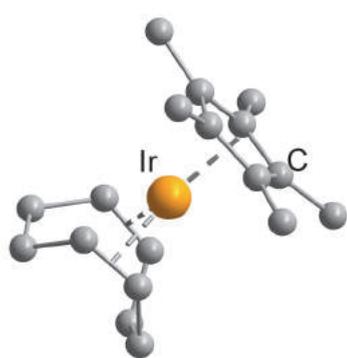
# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(I) С ЦИКЛООКТАДИЕНОМ [Ir(cod)Cp\*]

Д.В. Бонегардт<sup>1,2</sup>, И.Ю. Ильин<sup>1</sup>, Н.Б. Морозова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный Университет,  
Новосибирск, Россия

В настоящее время иридий является востребованным материалом: в рентгеновской оптике, в полупроводниках (в качестве диффузионных барьеров), в качестве электродов для сегнетоэлектрической оперативной памяти FRAM, коррозионностойких покрытий электродов кардиостимуляторов, датчиках pH и CO<sub>2</sub>. Кроме того, иридий интересен в качестве защитных покрытий из-за его хорошей стойкости к коррозии при высоких температурах. Метод химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) является одним из наиболее перспективных для получения тонкопленочных материалов из Ir или IrO<sub>2</sub>, так как позволяет равномерно покрывать подложки сложной формы при достаточно низких температурах. Циклопентадиенильные комплексы иридия(I), как потенциальные прекурсоры для MOCVD, актуальны по причине их высокой летучести и довольно низких, по сравнению с аналогами, температур разложения.



В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы различными методами (РСА, ИК, ЯМР, СНН) комплексы [Ir(cod)Cp\*] и [Ir(cod)Cp<sup>Et</sup>] (cod – циклооктадиен-1,5; Cp\* – пентаметилциклопентадиен, Cp<sup>Et</sup> – этилциклопентадиен). Также были изучены термические свойства полученных комплексов. Для обоих комплексов наблюдается переход в газовую фазу без разложения (кривые ТГ [Ir(cod)Cp\*] – **1a** и [Ir(cod)Cp<sup>Et</sup>] – **2**). На кривой с-DТА (**1b**) для комплекса [Ir(cod)Cp\*] присутствует два эндотермических эффекта, соответствующих фазовому переходу второго рода и плавлению.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.604.21.0080 от 30 июня 2014 г., универсальный идентификатор ПНИ RFMEFI60414X0080).*

## РАЗРУШЕНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Е.В. Волчкова, И.Е. Сафронова**

*Московский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия  
volchkovaev@bk.ru*

Исследование условий разрушения аммиачных комплексов Pt(II), Pd(II) и Co(III) под действием микроволнового излучения представляет интерес с точки зрения получения порошков металлов и их оксидов.

Действию микроволнового излучения (микроволновая установка ETHOS D фирмы Milestone (Италия)) подвергали растворы, полученные растворением навесок соединений:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  или их смесей.

Нами выявлено, что при разрушении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  ( $C_{\text{Co}^{\text{мсх}}} = 0.2$  г/л) под действием микроволнового излучения (длительность облучения – 10 мин, мощность – 800 Вт, 100 °С) присутствие в растворе восстановителя формиата натрия и стабилизаторов (тартрата натрия-калия или глицерина) не оказывают влияние на фазовый состав конечных продуктов (смесь  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CoO}(\text{OH})$ ) и на степень извлечения кобальта в осадок (98.6–99.1 %). Однако размер образующихся частиц зависит от состава раствора, так без глицерина (в присутствии  $\text{HCOONa}$ ) размер частиц колеблется в диапазоне 77–235 нм, в присутствии глицерина снижается до 40–123 нм.

Показано, что на процесс разрушения  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  оказывает влияние мощность и длительность излучения. При воздействии на раствор с  $C_{\text{Pd}^{\text{мсх}}} = 0.4$  г/л микроволнового излучения мощностью 300 Вт при температуре 120 °С в течение часа образуется смесь продуктов Pd и PdO, средний размер частиц, согласно методу динамического рассеяния света, составляет 176 нм. Следует отметить, что облучение раствора тетраамминоплатины(II) в аналогичных условиях не приводит к образованию порошков. На примере  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  выяснено, что увеличение мощности облучения до 800 Вт при сокращении времени воздействия до 10 минут не приводит к разрушению внутренней сферы комплекса и только в присутствии  $\text{HCOONa}$  и глицерина наблюдается выделение черных осадков с количественным извлечением палладия.

Воздействие микроволнового облучения на растворы, содержащие смесь комплексов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  при 100 °С приводит к образованию рентгеноаморфных порошков размером 1.3 мкм – 2.5 мкм.

Полученные результаты могут быть учтены при отработке режимов получения порошков на основе платиновых металлов и кобальта.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ

**А.А. Галицкий, Б.М. Шавинский, Л.М. Левченко**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
galizky@niic.nsc.ru*

Высокая стоимость рутения, а также доступность и дешевизна углеродных материалов, в сравнении с полимерными и другими аналогами, стимулируют исследования в области изучения процессов взаимодействия комплексов рутения с углеродной поверхностью. Рутений, способный проявлять все восемь степеней окисления, по своему химическому поведению чрезвычайно сложен, потому крайне важны сведения как о состоянии рутений-содержащих анионов в исходных растворах, так и о их превращениях в сорбционных процессах.

Проведены исследования сорбционных характеристик в процессах сорбции хлоридных комплексов рутения (III) из солянокислых растворов композитными углеродными сорбентами марки «Техносорб». Исследован ряд сорбентов различных способов модификации (газофазным и жидкофазным окислением), в том числе сорбенты, импрегнированные азот- и серосодержащими соединениями. Изучены текстурные характеристики (по изотермам сорбции и анализу удельной поверхности), состав и количество функциональных групп на поверхности углеродных сорбентов и их влияние на сорбционные характеристики.

Протекание процессов сорбции контролировалось данными электронной спектроскопии сравнением с известными спектрами хлоро- и аквахлорокомплексов рутения. Формы рутения на поверхности углеродных материалов после сорбции исследовались методом рентгенофазового анализа, электронной спектроскопии.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА

**Л.Г. Голубятникова<sup>1</sup>, Р.Ф. Мулагалеев<sup>2</sup>, Р.А. Хисамутдинов<sup>1</sup>,  
Н.Г. Афзалетдинова<sup>1</sup>, Ю.И. Муринов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Уфимский институт химии РАН, Уфа, Россия

<sup>2</sup>ОАО «Красцветмет», Красноярск, Россия

hisam@anrb.ru

В гидрометаллургической практике проблема полноты доизвлечения благородных металлов из бедных по содержанию, но больших по объему маточных растворов является актуальной задачей. Маточные растворы после выделения основного количества палладия представляют собой сложные растворы, содержащие наряду с некоторыми МПП, золотом и серебром, цветные и черные металлы, селен, теллур и др. Нами установлено, что некоторые производные 1,2,4-триазола (продукты многотоннажного производства), являются эффективными экстрагентами палладия(II), платины(IV), родия(III), иридия(IV) рутения(III) и золота(III).

В настоящей работе изучена экстракция палладия(II), платины(IV) и родия(III) из растворов, частично моделирующих маточные растворы после выделения палладиевого концентрата, реагентами, являющимися производными 1Н-1,2,4-триазола – тебуконазолом и пенконазолом. Экстракцию металлов проводили из 1 М солянокислых растворов с солевым фоном 10 г/л NaCl (соотношение водной и органической фаз В:О = 10:1, 20°C, экстрагенты – 8 % растворы реагентов в хлороформе).

Изучаемые реагенты извлекают палладий(II) на 100 % при времени контакта фаз, не превышающем 5 минут, в то же время степень извлечения платины(II) и родия(III) не более 3–5 % даже при увеличении времени контакта фаз до 3 ч. В экстракте палладий концентрируется в 10 раз. Солевой фон не влияет на экстракцию данных металлов. В качестве реэкстрагентов палладия(II) можно использовать 4 М водный раствор аммиака или 1 М раствор тиомочевины в 0,5 М HCl (В:О = 1:1, время контакта фаз 10 мин). Степень реэкстракции за одну ступень составляет 98%. Таким образом, показана возможность эффективного извлечения, концентрирования и отделения палладия из маточного раствора после выделения палладиевого концентрата.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ-6 РАН Отделения химии и наук о материалах РАН.*

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ РОДИЯ(III) НА ИОНИТЕ PUROLITE S914 С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

**С.А. Егоров, А.А. Блохин, Ю.В. Мурашкин**

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия  
egorovserg-92@yandex.ru*

Ионообменники с изотиомочевинными функциональными группами являются одними из наиболее избирательных ионитов по отношению к металлам платиновой группы, в том числе к родию(III), при сорбции из хлоридных растворов. Недавно было установлено, что ещё более высокую избирательность к родию(III) проявляют иониты с тиомочевинными функциональными группами. Однако сведения о кинетике сорбции родия(III) на таких ионитах в литературе отсутствуют.

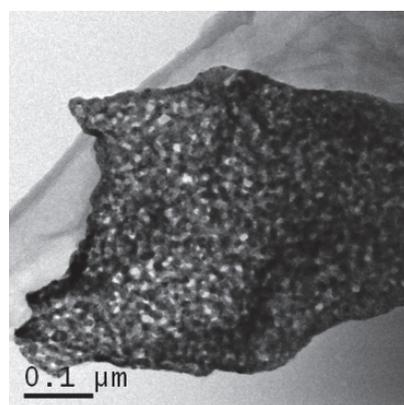
Изучена кинетика сорбции родия(III) из 4 М раствора соляной кислоты при температурах 20, 33, 47 и 60 °С на ионите марки Purolite S914 с тиомочевинными функциональными группами. Установлено, что скорость этого процесса при комнатной температуре довольно низка, повышение температуры приводит к его существенному ускорению. Заметное влияние зернения ионита на скорость сорбции родия(III), а также прямолинейный ход зависимости  $F$  от  $t^{0,5}$  при малых степенях достижения равновесия и отклонении от прямой зависимости  $-\lg(1-F)$  от  $t$  на начальном участке позволяют полагать, что скорость процесса определяется, в основном, диффузией поглощаемого иона в зерне ионита. Для расчета эффективных коэффициентов внутренней диффузии был использован метод Бойда-Адамсона-Майерса. Из температурной зависимости коэффициентов диффузии, составивших  $n \cdot (10^{-7} - 10^{-8})$  см<sup>2</sup>/с в зависимости от температуры, была дана оценка значения эффективной энергии активации  $50,2 \pm 1,6$  кДж/моль. Найденное значение эффективной энергии активации находится на верхней границе значений, характерных для внутридиффузионных процессов. Исходя из этого вполне вероятно, что определенный вклад в скорость процесса сорбции родия(III) на ионите S914 может вносить и скорость химической реакции. В связи с этим была сделана попытка обработать полученные данные по уравнению, описывающему кинетику сорбции, протекающей по химической реакции псевдопервого порядка. Были определены эффективные константы скорости реакции сорбции ( $n \cdot (10^{-2} - 10^{-3}$  мин<sup>-1</sup>)), а из их температурной зависимости – значение эффективной энергии активации, составившее  $43,5 \pm 3,1$  кДж/моль.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Co-Ir В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

**И.В. Кочетыгов, Е.Ю. Филатов, С.В. Корнев**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия  
kochetygov@niic.nsc.ru*

Фундаментальный интерес представляет собой изучение растворимости иридия в кислотах в составе сплавов. Известно, что чистый иридий в кислотах нерастворим, однако в составе сплавов с оловом, медью или никелем он начинает в них частично растворяться [1]. Также сплавы благородных металлов предлагаются к использованию в качестве катализатора в топливных элементах. В таком устройстве металл постоянно контактирует с мембраной, с химической точки зрения, представляющей собой кислоту. Следует ожидать растворения металлов и деградации свойств катализатора, однако, об этом зачастую не упоминается [2].



*Рис. 1. Изображение частицы твердого раствора  $\text{Co}_{0,25}\text{Ir}_{0,75}$  после последовательной обработки 6М HCl в инертной (Ar) и окислительной (воздух) атмосфере при 50 °С*

В настоящей работе было проведено исследование взаимодействия твердых растворов Co-Ir с соляной кислотой в различных условиях (инертная/окислительная атмосфера). Методом АЭС-ИСП установлено, что основным растворяющимся компонентом является кобальт, в то время как доля растворившегося иридия не превышает 1 %. Методами ПЭМ и РФЭС показано изменение размера и распределения состава частиц по объему в процессе растворения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-00129.*

[1] Faye G.H., Inman W.R. The preparation of iridium solutions by an acid-attack of tin-iridium alloys // *Talanta*. 1960. Vol. 3. P. 277–281.

[2] Lee K., Zhang L., Zhang J.  $\text{Ir}_x\text{Co}_{1-x}$  ( $x=0.3-1.0$ ) alloy electrocatalysts, catalytic activities, and methanol tolerance in oxygen reduction reaction // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 170, № 2. P. 291–296.

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОМПЛЕКСОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

**В.С. Кублановский, В.Н. Никитенко**

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАНУ, Киев, Украина  
kublan@ukr.net*

Палладий обладает высокой каталитической активностью, а его покрытия уникальными физико-химическими и функциональными свойствами, что делают их практически незаменимыми во многих отраслях промышленности.

Объект исследования – комплексонатные ( $\text{Hgly}$ ,  $\text{H}_2\text{id}$  и  $\text{H}_2\text{heida}$ ) электролиты палладирования, поскольку они представляют как научный, так и практический интерес, нетоксичны, устойчивы и легко утилизируются.

Исследуемые электролиты готовили синтезированных путем растворения хлорида палладия (II) в растворах, содержащих избыток комплексона, комплексов палладия (II) при pH 1.0 и 4.0 соответственно. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа проведена идентификация синтезированных комплексонатов палладия (II). Исходя из равновесий, протекающих в комплексонатных электролитах, и их констант с учетом материального баланса по ионам палладия (II), лиганда и pH рассчитан ионный состав электролита. Преобладающими формами существования ионов палладия (II) и лиганда в исследуемых электролитах, содержащих избыток свободного комплексона, при pH 4 являются комплексы  $[\text{PdL}_2]^{2-}$  и протонированная форма  $\text{HL}^-$ .

Определены энергетические и кинетические параметры восстановления комплексонатов палладия (II) из  $\Delta E$ ,  $j$  – измерений. Скорость электродного процесса лимитируется смешанной кинетикой. В реакции перехода принимают участие электрохимически активные комплексы (ЭАК)  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Gly}]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}]$  и  $[\text{PdL}_2]^{2-}$ . восстановление которых лимитируется присоединением первого электрона. Комплексы  $[\text{Pd}(\text{Gly})_2]$  являются электрохимически неактивными. Предложен механизм восстановления палладия (II) из исследуемых комплексонатных электролитов.

С учетом ионного состава, массопереноса, кинетики и механизма восстановления комплексонатов палладия (II), природы лимитирующей стадии, энергетических характеристик процесса предложены составы комплексонатных электролитов и режимы электролиза для получения мелкокристаллических, хорошо сцепленных с основой, беспористых палладиевых покрытий, отличающихся повышенной пластичностью и коррозионной стойкостью для микроэлектроники.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОБЪЕМНЫЕ КАТОДЫ

**К.Д. Наумов<sup>1</sup>, В.Г. Лобанов<sup>1</sup>, Ф.М. Набиуллин<sup>2</sup>, В.Б. Начаров<sup>2</sup>,  
А.В. Третьяков<sup>2</sup>, Н.А. Филонов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,  
Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup>*ООО «Березовский рудник», Березовский, Россия  
k.d.naumov@gmail.com*

Как правило, богатые производственные растворы, содержащие от 10 до 100 мг/дм<sup>3</sup> золота, образуются на золотоизвлекательных предприятиях на стадии десорбции ценных металлов из ионитов или активированных углей и данные растворы перерабатывают с получением золотосодержащего осадка методом электроэкстракции. В практике, промышленные электролизеры используют следующие катодные конструкции: компактные металлические катоды пластинчатого, а также жалюзийного типа или объемные катоды из стальной ваты, углеграфитовых материалов или гранулированных электропроводных материалов. Первый тип катодов зачастую применяется для очень богатых растворов (200 мг/дм<sup>3</sup>), при этом концентрация золота в маточном растворе может превышать 2-3 мг/дм<sup>3</sup>, что по-прежнему является высоким содержанием и требует доизвлечения в рамках линии цементации. Второй тип катодов более подходит для глубокого осаждения. Однако, в качестве общего недостатка подобных процессов следует отметить невысокую скорость и недостаточную степень извлечения благородных металлов.

Целью настоящей работы является повышение эффективности электроэкстракционных методов с применением объемных катодов из дисперсных металлов. Объектом исследований являлись богатые растворы, полученные при цианистом выщелачивании гравитационных концентратов. Состав технологического раствора: 45 мг/дм<sup>3</sup> золота, 25 мг/дм<sup>3</sup> серебра, 6.5 г/дм<sup>3</sup> CN<sup>-</sup>.

В работе изучено влияние материала и эффективной толщины объемного катода, плотности тока и интенсивности просачивания раствора на степень извлечения золота и серебра. Предложена оригинальная композиция объемного катода и устройство для его использования. При оптимальном сочетании параметров извлечение золота превышает 99 %, при этом концентрация золота в маточном растворе составляет не более 0.3 мг/дм<sup>3</sup>.

По результатам лабораторных исследований подготовлены исходные данные для проектирования промышленного электролизера.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СОЛЕЙ ИРИДИЯ

**К.Д. Наумов<sup>1</sup>, В.Г. Лобанов<sup>1</sup>, С.В. Гроховский<sup>2</sup>**

*<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия*

*<sup>2</sup>АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»,  
Верхняя Пышма, Свердловская обл., Россия  
k.d.naumov@gmail.com*

Спрос на чистую иридиевую кислоту, которая выступает в качестве сырья для процессов иридирования, растет как среди отечественных, так и среди зарубежных потребителей. Помимо этого, не меньшим спросом может обладать и простая в обслуживании, компактная и дешевая технология производства данного продукта. Получение иридиевой кислоты и ее солей представляет весьма сложную технологическую задачу, наиболее значимой из них является растворение исходного металлического иридия. На период проведения исследований, на предприятии «ЕЗ ОЦМ» была внедрена технология электрохимического растворения металлического родия в соляной кислоте. Этот способ, иногда называемый электрохлорированием, представляется привлекательным, поскольку сочетает генерацию окислителя и растворение в одной установке.

Предварительные тестовые опыты показали упорность дисперсного металлического иридия в данной системе, сопоставимую с металлическим родием. Данный эффект связывают, чаще всего, с физико-химическими особенностями пассивирующего слоя на поверхности частиц и инертностью этого слоя к воздействию самых активных окислителей. Исследования, проведенные в лабораторном масштабе, позволили оценить степень влияния режимов накладываемого тока, предварительной температурной обработки исходного сырья, а также добавления в систему сторонних окислительных и восстановительных агентов на скорость целевых реакций. Установлено, что при оптимальном характере поляризации пассивация поверхности растворяемых частиц минимизируется.

Результаты полупромышленных испытаний в электролизной ячейке с рабочим объемом 23 дм<sup>3</sup> подтвердили выводы лабораторных исследований.

Предлагаемый процесс, за счет дешевизны оборудования и минимальных эксплуатационных затрат, потенциально способен служить альтернативой имеющимся многостадийным способам производства иридиевой кислоты, основанным на спекании металла с окислительными агентами, такими как пероксид натрия или пероксид бария.

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Au-In-Pd ПРИ 500 °С

**Е.А. Пташкина, Е.Г. Кабанова, М.А. Карева, Г.П. Жмурко, В.Н. Кузнецов**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия  
EvgeniyaPtashkina@gmail.com*

Для улучшения механических и технологических характеристик сплавов палладия, используемых в стоматологии, их легируют неблагородными металлами, в частности индием. Однако палладий образует целый ряд интерметаллических соединений с этим металлом, способных оказывать сильное влияние на свойства материалов. Поэтому изучение фазовых равновесий и областей существования фаз в сплавах благородных металлов с индием представляет значительный практический интерес.

Методами микроструктурного, рентгенофазового, рентгеноструктурного и микро-рентгеноспектрального анализов были изучены фазовые равновесия в системе Au-In-Pd. Образцы для исследования готовились методом электродуговой плавки и для достижения равновесного состояния отжигались 1200 ч при температуре 500 °С с последующим закаливанием в ледяную воду.

В результате исследования было построено изотермическое сечение тройной системы Au-In-Pd при температуре 500 °С. Установлено, что в фазовых равновесиях участвуют все двойные фазы системы In-Pd реализующиеся при данной температуре.

Растворимость индия в ГЦК твердом растворе на основе благородных компонентов проходит через минимум и составляет менее 2 ат.% In при содержании золота ~70 ат. %.

На изоконцентрате индия 25 ат.% реализуются две фазы: двойная фаза  $\alpha$ InPd<sub>3</sub> системы In-Pd с тетрагональной структурой Al<sub>3</sub>Ti [1], растворимость золота в которой достигает ~13 ат.%, и тройная фаза  $\tau$  со структурой Au<sub>3</sub>Cu. Область существования  $\tau$ -фазы имеет протяженность от 15 до 30 ат.% золота. С увеличением содержания золота область гомогенности  $\tau$ -фазы расширяется и составляет ~5 ат.% индия.

Фаза InPd эквиатомного состава с кристаллической структурой типа CsCl при 500 °С имеет широкую область гомогенности от 35 до 51 ат.% индия и растворяет в себе около 15 ат.% Au.

Растворимость золота в других фазах двойной системы In-Pd значительно ниже. Так в фазе InPd<sub>2</sub> со структурой Co<sub>2</sub>Si [1] она не превышает 7 ат.%, а в фазе In<sub>3</sub>Pd<sub>5</sub> со структурой Ge<sub>3</sub>Rh<sub>5</sub> [1] незначительна и составляет ~1,2 ат. %. Фаза In<sub>3</sub>Pd<sub>2</sub> проникает в тройную систему до 10 ат.% Au.

[1] H. Okamoto // Journal of Phase Equilibria, 2003, 24, p. 481.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ

О.Е. Пухова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Москва, Россия

<sup>2</sup>АО «НПК «Суперметалл» им. Е.И. Рывина, Москва, Россия

pukhova.o@yandex.ru

Металлы платиновой группы находят широкое применение в промышленности, поскольку обладают высокой жаропрочностью, термостойкостью и коррозионной стойкостью, могут использоваться в изделиях, работающих в течение длительного времени при высоких температурах (1300–1450°C). Решая вопросы рационального использования драгоценных металлов для сокращения сроков переработки и уменьшения безвозвратных потерь при их переработке, приемлемым может оказаться пирометаллургическое рафинирование сплавов от технологических примесей, внесенных в процессе эксплуатации, без разделения на компоненты.

Медь имеет гранецентрированную кубическую решетку, такую же, как у платины и родия, и атомный радиус меди (1,28 Å) близок к атомному радиусу платиновых металлов (разность менее 10 %). Медь, как и другие примеси, оказывает негативное влияние на свойства платиновых сплавов. По мере увеличения содержания меди в платинородиевом сплаве ликвидус и солидус системы Pt-Rh заметно понижаются, что снижает жаропрочность сплавов. Кроме того, медь легко проникает в структуру платиновых сплавов, образуя ряд твердых растворов, и достаточно сложно удаляется из сплавов в отличие от других загрязняющих примесей.

Был проведен эксперимент по пирометаллургической очистке платинородиевого сплава от примесей меди. Установлена зависимость снижения концентрации меди от времени плавки со сменным флюсом. На основании полученных данных произведен расчет коэффициентов диффузии меди из расплава платинородиевого сплава на каждом цикле пирометаллургической очистки. Построена зависимость коэффициента диффузии от времени пирометаллургической очистки и подтверждено, что зависимость коэффициента диффузии меди от ее концентрации в платинородиевом сплаве описывается первым законом Фика.

## ПЛАНАРНЫЙ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ

**И.В. Росляков<sup>1</sup>, В.С. Столяров<sup>2</sup>, К.С. Напольский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский физико-технический институт, Москва, Россия*

ilya.roslyakov@gmail.com

В работе предложена конструкция миниатюрного планарного нагревательного элемента для полупроводниковых и термокаталитических газовых сенсоров. Для формирования микронагревателей использованы современные технологические процессы, такие как анодное окисление, фотолитография и магнетронное напыление. В качестве основ для создания устройств выступали пористые пленки анодного оксида алюминия (диаметр пор ~ 150 нм, пористость 30 %), на поверхность которых с помощью фотолитографии и магнетронного напыления наносили массив планарных нагревательных элементов из платины в виде двумерной спирали (меандра) с латеральным размером ~ 150 × 150 мкм<sup>2</sup>. Для стабилизации кристаллической структуры тонких пленок платины и физико-химических свойств материала в работе большое внимание уделено оптимизации условий кристаллизационного отжига.

Полученные в результате нагреватели обладают сопротивлением от 4 до 27 Ом в зависимости от толщины пленки платины. Температурный коэффициент сопротивления материала составляет от  $28 \times 10^{-4}$  до  $34 \times 10^{-4}$  1/К и определяется условиями кристаллизационного отжига. Потребляемая нагревателем мощность при характерных температурах активной зоны ~ 400 °С не превышает 90 мВт, что значительно меньше существующих аналогов. Следует отметить, что низкая инерционность планарного микронагревателя делает перспективным его использование в динамическом режиме работы, что в дальнейшем позволит снизить среднюю потребляемую мощность газовых сенсоров более чем на порядок. Исследования стабильности работы устройства свидетельствуют, что в рабочем режиме наблюдается незначительное увеличение сопротивления нагревателя со скоростью ~ 1 % в месяц. Таким образом, полученные тонкопленочные Pt микронагреватели на подложке из анодного оксида алюминия пригодны для практического использования в течение более 1 года. Нанесенный слой платины обладает высокой адгезией к оксидной плёнке, отслаивания нагревателя в процессе работы устройства не наблюдается.

## ПЕРЕРАБОТКА БЕДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

**А.И. Рюмин<sup>1</sup>, Ф.В. Яцунов<sup>2</sup>, Н.В. Белоусова<sup>1</sup>, О.В. Белоусов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

ov\_bel@icct.ru

В процессе переработки бедных гидроксидных промпродуктов аффинажного производства после выделения основного количества селена, теллура и олова щелочным выщелачиванием образуются сложные многокомпонентные кеки на основе оксидных соединений свинца. Содержание металлов платиновой группы (МПП) в данных кеках составляет 0,3–1 %, а серебра – до 5–10 %.

Рассмотрен ряд реагентов для выделения свинца из кеков с целью обогащения их по МПП и Ag. Из некоррозионноактивных реагентов испытаны в промышленных условиях сульфаминовая, муравьиная и уксусная кислоты. Выщелачивание проводили при температуре 95–105 °С (НСООН и СН<sub>3</sub>СООН) и 20–25 °С (ННН<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) в густых пульпах с отношением Ж:Т около 1 с последующим выщелачиванием продукта водой. Показано, что все эти реагенты позволяют извлечь до 70–80 % свинца из кеков с содержанием его 50–60 %. Выход нерастворимого остатка не превышает 50 %.

При использовании в качестве реагента муравьиной кислоты благородные металлы в раствор практически не переходят, т.к. реагент является сильным восстановителем. При использовании сульфаминовой кислоты в раствор переходит серебро (до 1–2 г/л) и МПП (до 5–10 мг/л). Добавки муравьиной кислоты или обработка пульпы небольшим количеством цинка предотвращает растворение Ag и МПП. Те же явления наблюдаются при использовании уксусной кислоты.

Выщелачивание исходного продукта смесью HCl и насыщенного раствора NaCl показало более худшие результаты по извлечению свинца в раствор. Кроме того, фиксируется более значительный переход в раствор МПП и Ag в формах, трудноизвлекаемых даже с применением сильных восстановителей.

## ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ МПГ НА ЕЗ ОЦМ

**А.И. Тимофеев**

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Переход МПГ из твердого состояния в жидкое характеризуется  $T_{пл}$  от 965 °С (Ag) до 2453 °С (Ir) и 3330 °С (Os) в окислительной, восстановительной, нейтральной средах, в вакууме и в избыточной нейтральной атмосфере (вакуумно-компрессионная плавка). Плавку проводят индукционным нагревом в одной из перечисленных сред с разливкой наполнительным методом в металлические изложницы. Наиболее оптимален способ плавки на воздухе с последующим вакуумированием и разливкой в вакууме или (особо эффективно) при избыточном давлении нейтрального газа в изложницу направленной кристаллизации. Метод вакуумно-компрессионной плавки МПГ и их сплавов с решением огнеупорной проблемы плавильного тигля является вершиной технологического совершенства производства высококачественной литой продукции.

### **Ретроспекция технологии плавильного передела завода с 1965 г.**

Совершенствование и улучшение технологии плавильного передела активно началось с 1965 г. До 1970 г. в полном объеме внедрена литейная оснастка серебряной и платиновой плавок с увеличением весов плавок в 1,5–2 раза. Разработаны и внедрены технологии:

- литья пластин (прутков) метод вакуумного всасывания сплавов ПЛК-78, ПЖК-1000, ППМНХ и ПдВ-20;
- очистки некондиционных отходов иридия плавкой весом до 10 кг;
- составы, параметры изготовления и эксплуатации плавильных тиглей;
- непрерывного литья твердого серебра в магнитный кристаллизатор.
- оптимизации ВИП платиновых металлов.

Позитивное решение отмеченных задач определили современный технологический уровень плавильного производства.

## НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**А.И. Тимофеев, Д.О. Вахнин**

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Технология основана на использовании в контролируемой среде индукционной холодной плазмы ( $10^4$  К) с резонансным (НЭМИ) возбуждением плазменного потока при сублимационной диссоциации исходного сырья.

Переход конденсированного вещества в газообразное состояние определяется протеканием газообразной диссоциации химических соединений в результате превышения теплоты сублимации над теплотой диссоциации, когда исходные продукты в условиях холодной плазмы находятся в температурной области кипения ряда металлов и металлических образований ( $T_{\text{кип.}}^{\circ} < 5 \times 10^3$  К).

В основном различают два вида диссоциации химических соединений в сырье:

- диссоциация, в результате которой сохраняется устойчивая исходная или появляется новая твердая фаза (оксиды не благородных металлов) в конденсированном состоянии (конденсатная диссоциация);

- диссоциация, в результате которой образуются только газообразные компоненты драгоценных металлов с переходом драгоценных компонентов из конденсированного состояния в газообразный поток (газообразная диссоциация).

На практике сублимация многокомпонентного сырья, как правило, протекает по комбинированной схеме с одновременным и последовательным протеканием обоих типов диссоциации в долевым отношении. В факеле индукционной холодной плазмы с резонансным возбуждением наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) был переработан порошкообразный оксидный материал рениево-платиновых катализаторов с разделением на твердый оксидный остаток на основе корунда и газообразный продукт Pt и оксида Re с последующей селективной конденсацией в целевой продукт на холодных поверхностях модуля-конденсатора. Полное извлечение благородных металлов и рения достигалось независимо от содержания элементов в исходном сырье.

Предлагаемая технология базируется на новых принципах ведения пирометаллургических процессов с использованием четвертого состояния вещества, расширяет сырьевую базу, обеспечивает высокую производительность и экологическую безопасность при максимально полном извлечении драгметаллов.

## ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНУ И РЕНИЙ

С.А. Федичкин

ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия  
fedichkin@ezocm.ru

В процессе пирометаллургической переработки отработанных автомобильных каталитических нейтрализаторов и катализаторов нефтехимической промышленности на АО «ЕЗ ОЦМ» предполагается образование железного сплава-коллектора платиновых металлов и рения.

Продукт плавки платино-рениевых катализаторов представляет собой высокоуглеродистый чугун, содержащий до 4,0–6,0 % Pt и Re. Рентгеноструктурным анализом и исследованием на электронном микроскопе идентифицировано наличие фаз металла, углерода и оксида кремния. Установлено, что углерод образует отдельные фазы графита, при этом наличие карбида железа не обнаружено. Прожилки углерода и железо являются главными компонентами сплава-коллектора, а содержание оксида кремния не превышает 2,0 %. Содержание платины в пробах неравномерно и встречаются обогащённые по металлу фазы. Хотя распределение рения в металле более однородно, отдельные, меньшие по сравнению с платиной фазы также сформировались.

Проведены исследования по гидрометаллургическому вскрытию материала с переводом платины и рения в высокопробный концентрат. Изучено влияние концентрации и расхода различных минеральных кислот (серная, соляная и азотная), соотношения Т:Ж, введения серосодержащих добавок, температуры процесса. Выявлено, что химическое растворение наиболее эффективно при использовании соляной или серной кислот, при расходе на 10–15 % превышающем необходимое по стехиометрии. Для снижения потерь рения и платины с растворами выщелачивания целесообразно применять добавки серосодержащего реагента. Введение в раствор тиосульфата натрия позволяет на порядок снизить потери платины с раствором – до 0,03 %, а рения – до 3,5 %. Дальнейшее извлечение рения и платины из раствора проведено на анионите марки Purolite.

В результате удаётся получить пригодный для переработки в цикле аффинажа концентрат платины и рения с суммарным содержанием более 30 %. Рений из полученного продукта извлекли в раствор рениевой кислоты окислением перекисью водорода. Получение платины провели по стандартной на АО «ЕЗ ОЦМ» схеме. С учетом проведённых исследований предложено аппаратное оформление процесса.

## ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ

**А.А. Фомин<sup>1</sup>, Ю.Н. Логинов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия  
a.fomin@ezocm.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
j.n.loginov@urfu.ru

В Уральском федеральном университете исследования реологических характеристик платины и ее сплавов, выполняемые совместно с АО «ЕЗ ОЦМ», имеют регулярный характер. В предшествующих работах выполнены исследования, направленные на изучение сопротивления деформации платины чистотой 99,93 %. В том числе отслежено влияние деформации на температуру начала рекристаллизации платины. Соответствующая зависимость приведена на рис. 1, где видно, что кривая имеет тенденцию к насыщению при высоких степенях деформации.

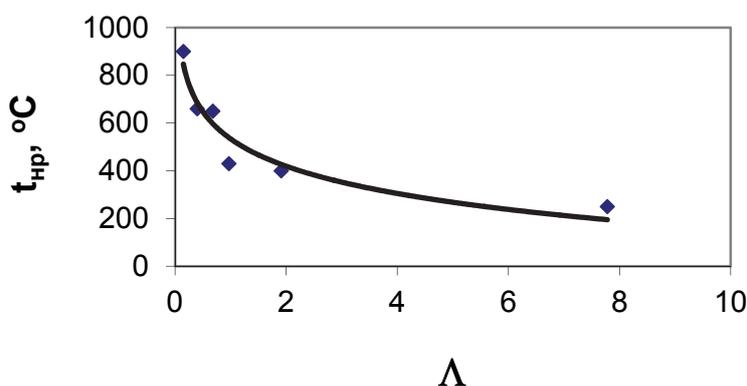


Рис. 1. Зависимость температуры начала рекристаллизации от степени деформации сдвига

Наибольшие градиенты на этой зависимости характерны для невысоких степеней деформации. При достижении высоконагартованного состояния ( $\epsilon = 7,78$ ) температура отжига может быть снижена с 1000 до 250 °C, т.е. в четыре раза.

Определение температуры начала рекристаллизации позволяет назначать такие параметры отжига, которые не приведут к чрезмерному росту зерна, последнее способно ухудшить реологические свойства материала. Кроме того, при снижении температуры отжига можно достигать экономии энергии и повышать ресурс службы печного оборудования.

## СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЙ-РОДИЙ-РУТЕНИЙ

**А.А. Фомин<sup>1</sup>, Ю.Н. Логинов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия  
a.fomin@ezocm.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
j.n.loginov@urfu.ru

Целью работы является получение новых данных о реологических свойствах сплава ПлПдРдРу 81-15-3,5-0,5, используемого для применения в каталитических системах химической промышленности. В качестве базового метода испытаний применено растяжение проволоки на испытательной машине Instron – 3365 в лаборатории механических испытаний АО «ЕЗ ОЦМ». Сплав обладает невысоким уровнем пластических свойств, а сопротивление деформации желательнее описать в широком диапазоне деформаций. Поэтому ход исследования разбили на два этапа.

На первом этапе обрабатывали диаграмму нагружения, которая была записана системой специализированного программного обеспечения Bluehill Lite с установлением связи между истинными напряжениями и деформациями. Это позволяло получить информацию в диапазоне относительных удлинений, предшествующих началу образования шейки, т.е. до окончания режима одноосного нагружения. В качестве исходных образцов для первого этапа испытаний отобрали отрезки проволоки в отожженном состоянии диаметром 1,21 мм с рабочей длиной образцов 100 мм. На первом этапе получили кривую упрочнения при деформации не более 12 %.

Второй этап исследования основан на определении условного предела текучести, как напряжения, переводящего металл из состояния упругости в состояние пластичности в схеме одноосного нагружения, тем самым приближенному к понятию сопротивления деформации. В опытах методом волочения ступенчато уменьшали диаметр проволоки с отбором образцов на диаметрах 1,21 - 0,99 - 0,82 - 0,67 - 0,51 мм при значениях степени деформации: 0; 0,401; 0,778; 1,182; 1,728, что соответствует относительным удлинениям соответственно 33, 54, 69, 82 %.

Практическая ценность полученных результатов состоит в возможности использования полученных зависимостей в виде графиков и аппроксимированных данных для постановки и решения конкретных краевых задач обработки металлов давлением, например, методом конечных элементов.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ

**А.А. Фомин<sup>1</sup>, Ю.Н. Логинов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ООО «ЕЗ ОЦМ-ИНЖИНИРИНГ», Верхняя Пышма, Свердловская область, Россия  
a.fomin@ezocm.ru

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия  
j.n.loginov@urfu.ru

В технической литературе крайне мало работ, посвященных изучению сопротивления пластической деформации поликристаллического иридия, необходимого для расчета энерго-силовых параметров процессов обработки давлением. В связи с этим была поставлена цель: на основе пластометрических испытаний путем осадки получить кривые деформационного упрочнения иридия.

При определении сопротивления пластической деформации  $\sigma_s$  наиболее информативной является осадка образцов на пластометрах, поскольку позволяет получать данные по сопротивлению деформации в широком диапазоне степеней, скоростей и температур деформации. Определение сопротивления деформации  $\sigma_s$  иридия осуществляли на установленном в Институте машиноведения (ИМАШ) УрО РАН пластометре кулачкового типа рабочим усилием до 1500 кН.

По результатам пластометрических испытаний методом осадки образцов из иридия марки И99,9 по ГОСТ 13099-2006 построены кривые деформационного упрочнения иридия для скорости деформации в пределах  $0,2\text{--}20\text{ с}^{-1}$  и температуры испытаний  $800\text{--}1400^\circ\text{C}$ .

Также построена аналитическая зависимость сопротивления деформации иридия от исследуемых термомеханических параметров (степени, скорости и температуры деформации), позволяющая рассчитать уровень сопротивления деформации иридия при любом значении параметров деформации в исследованных пределах.

Результаты исследований могут быть использованы для разработки технологий обработки давлением изделий из иридия при больших пластических деформациях и в широком диапазоне термомеханических параметров.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФОРМ РОДИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОБАХ ПРИДОРОЖНЫХ ПЫЛЕЙ

**Е.Г. Хомутова, В.И. Орлова**

*Московский технологический университет  
(Институт тонких химических технологий), Москва, Россия  
khomutova@mail.ru*

Перспективным представляется использование кинетических каталитических методов анализа для определения микроколичеств родия в различных объектах благодаря простоте и доступности используемого оборудования. Ранее предложена методика определения родия, основанная на его каталитическом действии в реакции окисления сульфарсазена периодатом. Диапазон определяемых концентраций  $(0,5-10) \times 10^{-2}$  мкг/мл родия [1].

В ходе вскрытия проб при определении родия, обычно получают растворы его хлоридов в среде HCl. Получение устойчивого и каталитически активного раствора для определения родия представляет определенную сложность.

С целью снижения предела определения нами предложено увеличить каталитическую активность родия, для чего родий переводили **в устойчивые и каталитически активные формы** путем обработки аликвоты пробы смесью концентрированной хлорной кислоты и периодата натрия при нагревании до кипения с упариванием до влажных солей. К полученным влажным солям добавляли буферную смесь  $pH = 9,0$  и выдерживали 30 минут в защищенном от света месте, что позволяло увеличить каталитическую активность родия в растворе. При  $pH 5,0-9,0$ , предположительно, в растворе преобладают формы  $[RhH_2O(OH)_5]^{2-}$  и  $[Rh(OH)_6]^{3-}$ , которые имеют более высокую и постоянную каталитическую активность. Затем раствор доводили до значения  $pH 3,6$ , которое требуется в реакционной смеси используемой индикаторной реакции.

Установлено, что раствор пробы после обработки дает стабильный в течение 12–14 дней аналитический сигнал родия. Показано, что сигнал родия после обработки увеличивается в 4,7 раза по сравнению с необработанным раствором. В выбранных условиях определения родия при  $n = 5$  и  $P = 0,95$  на модельных растворах не более  $S_r \leq 0,07$ .

[1] Хомутова Е.Г., Останина О.И., Загородникова В.А., Загородникова С.А., // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 11. С. 50.

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Айбеков К.Ж.	67, 137
Александрова Е.А.	99, 100, 101
Алексеева Т.Ю.	41
Анкудинова П.В.	87
Аношин Г.Н.	52
Анпилогова Г.Р.	139, 140
Антонова Ю.В.	121
Анчутина Е.А.	46, 123
Афанасьева В.А.	88, 110
Афзалетдинова Н.Г.	91, 92, 141, 147

### Б

Байдина И.А.	27, 105, 108
Бакланова Н.И.	78
Балановский Н.В.	142
Барановская В.Б.	41
Белавина О.А.	122
Белецкая Е.А.	93
Белоусов О.В.	69, 70, 156
Белоусова Н.В.	69, 156
Беляев А.В.	25, 27
Берсирова О.Л.	143
Блохин А.А.	81, 148
Богданов В.И.	6, 17, 125
Большов М.А.	51
Бонегардт Д.В.	144
Борисов Р.В.	70
Борягина И.В.	71
Буйко О.В.	56
Бурмакина Г.В.	95
Буслаева Т.М.	11, 31, 36, 71, 117
Бухбиндер Г.Л.	42, 43
Быков М.В.	26, 115

### В

Васекин В.В.	83
Василенко Л.И.	67, 137
Васильева И.Е.	12, 133
Васильченко Д.Б.	27, 38, 94
Вахнин Д.О.	158
Великая Т.И.	127

Верпекин В.В.	95
Викулова Е.С.	96
Воинов В.Н.	72
Волженин А.В.	44
Волчкова Е.В.	71, 145
Воробьев В.А.	32, 111, 112
Воробьева С.Н.	27
Воробьев- Десятковский Н.В.	13, 82
Воронин М.В.	71
Вострикова К.Э.	28

### Г

Галицкий А.А.	116, 146
Гаранин В.Г.	55
Гельфонд Н.В.	107
Глебов Е.М.	29, 34, 38
Глинская Л.А.	88, 104
Годовых Ю.Н.	47, 49
Голубятникова Л.Г.	97, 98, 139, 140, 147
Гольдштрах М.А.	45, 63
Горбатова Л.Д.	41, 46, 47, 49, 123, 124
Горячева Е.М.	12
Грабовский С.А.	97, 98
Гризан Н.В.	69
Громилов С.А.	88
Гроховский С.В.	152
Губанов А.И.	30, 118
Гусева Е.В.	31

### Д

Даванков В.А.	51
Дальнова О.А.	41
Даниленко А.М.	30
Демидов В.Н.	99, 100, 101
Демина Л.И.	87
Дергачёв И.Д.	113
Дзюба А.А.	12, 133
Дуба Е.В.	75
Дубенский А.С.	51

### Е

Егоров С.А.	81, 148
Елсуфьев Е.В.	56

Емельянов В.А.	32	Коньшев Н.М.	130
Ермаков А.В.	73	Коренев С.В.	14, 27, 30, 37, 149
Ерофеева О.С.	87, 102	Корольков И.В.	104, 105, 108
Еськина В.В.	41	Коротков В.А.	42, 43, 58, 127, 128
Ефименко И.А.	87, 102	Костин Г.А.	33, 111, 112
<b>Ж</b>		Кострикова Т.П.	123
Жидкова Т.И.	76	Кочетыгов И.В.	37, 149
Житенко Л.П.	45, 60, 63	Крисюк В.В.	105
Жмурко Г.П.	103, 153	Кублановский В.С.	143, 150
<b>З</b>		Кубышкин С.А.	13
Задесенец А.В.	38	Кузас Е.А.	72, 74
Зарубин И.А.	55	Кузнецов А.П.	127
Заякина С.Б.	52, 54	Кузнецов В.Н.	103, 153
Зеленина Л.Н.	96	Кузьмин В.И.	76
Зимонин Д.В.	95	Кузьмин Д.В.	76
Зинченко А.В.	99, 100, 101	Купцов А.В.	54
Зотова Е.Г.	129	Куратьева Н.В.	30
<b>И</b>		Куратьева С.И.	111
Ибрагимова Р.И.	13	Курбатова Е.В.	47, 124
Иванова Н.А.	87, 102	<b>Л</b>	
Ильин И.Ю.	96, 144	Лабусов В.А.	12, 55, 133
Ильин М.А.	35, 93, 114	Лаевский С.И.	129
Исхакова Г.Р.	49, 125	Ларионов С.В.	104
<b>К</b>		Левченко Л.М.	77, 146, 106, 107, 116
Кабальнова Н.Н.	97, 98	Лейкин А.Ю.	127
Кабанова Е.Г.	103, 153	Леснов Ф.П.	52
Кальный Д.Б.	110	Лисиенко М.Д.	46, 47, 123
Каменская Э.Н.	137	Лобанов В.Г.	151, 152
Каменский Н.Г.	67, 137	Лобко С.В.	72, 74
Каменщиков А.Е.	53	Логинов Ю.Н.	160, 161, 162
Караковская К.И.	96	Лозанов В.В.	78
Карева М.А.	103, 153	Лосев В.Н.	56
Карпов Ю.А.	41, 49, 121	Луцак А.К.	47, 123
Керженцева В.Е.	107	<b>М</b>	
Коваленко К.А.	106	Мазалецкий А.Г.	123
Кожемяченко С.И.	112	Макаров Э.М.	32
Кокина Т.Е.	104	Макотченко Е.В.	108, 110
Коковкин В.В.	110	Максаков В.А.	109
Комлев А.С.	125	Мамонов С.Н.	109
Кондрасенко А.А.	95	Мандругин А.В.	57
Коник К.П.	72, 74	Маренин К.С.	104
Кононова О.Н.	75	Матвеева С.Г.	29, 34
		Матюхин П.А.	73

Махиня А.Н.	35, 93, 114	Пирязев Д.А.	96
Мацкевич Н.И.	107	Пичков В.Н.	17
Медведев Н.С.	44	Пищур Д.П.	107, 111, 112
Мельников А.А.	34	Плескач Л.И.	18, 130, 131
Мельникова Т.И.	36, 117	Плюснин В.Ф.	29, 38
Миронов А.Л.	80	Плюснина О.А.	32
Миронов И.В.	110	Поздин Д.В.	124
Михайленко М.А.	81	Поздняков И.П.	29, 34
Михайлов А.А.	33, 111, 112	Половняк В.К.	31
Михеев А.Н.	107	Попцов М.Е.	73
Моричева Н.А.	123	Поярель А.А.	67, 137
Морозова Л.Э.	83	Пронин А.С.	30
Морозова Н.Б.	15, 96, 144	Пташкина Е.А.	103, 153
Мулагалеев Р.Ф.	147	Пухова О.Е.	154
Мурашкин Ю.В.	81, 148	Пушкарь С.В.	73
Муринов Ю.И.	16, 91, 92, 97, 98, 139, 140, 141, 147	<b>Р</b>	
Мятковская О.Н.	142	Речицкая Е.Д.	114
<b>Н</b>		Рогозина М.В.	34
Набиуллин Ф.М.	151	Росляков И.В.	155
Напольский К.С.	155	Рубайло А.И.	95
Наумов Д.Ю.	104	Русалев Р.Э.	79, 80
Наумов К.Д.	151, 152	Рюмин А.И.	69, 156
Начаров В.Б.	151	<b>С</b>	
Неклюдов О.А.	12, 133	Сапрыкин А.И.	44, 54
Неудачина Л.К.	132	Сафронова И.Е.	145
Никитенко В.Н.	150	Седых Э.М.	61
<b>О</b>		Сёмочкин В.Е.	60
Орлов А.В.	92	Серегина И.Ф.	51
Орлова В.И.	163	Скобелев А.Н.	80
Останина О.И.	63	Скрябикова Ю.Б.	115
Остапчук И.С.	58, 62, 128, 129	Сметанников А.Ф.	61
<b>П</b>		Смоленцев А.И.	30
Павленко Н.И.	95	Соколов М.Н.	19
Парамонова Е.Л.	58, 62, 129	Соловьева Е.Л.	47
Парий А.С.	80	Соцкая О.Т.	12
Пастон С.В.	100	Спирихин Л.В.	91, 92
Пахомова В.В.	122	Столяров В.С.	155
Пахомова С.Б.	60	Судаков Д.В.	79
Пахомова Т.Б.	99, 100, 101	Суслов Д.С.	26, 115
Петров А.И.	113	Сусоева А.А.	81
Петрова Н.И.	44	Сухаржевский С.М.	100
		Сысоев С.В.	96

**Т**

Талдонов Ю.В.	60
Тарасова И.Г.	58, 62, 129
Тарасова Л.С.	36
Тарасова Л.С.	117
Тер-Оганесянц А.К.	82
Тимофеев А.И.	157, 158
Ткач В.С.	26, 115
Ткачев А.В.	104
Ткачев С.В.	27, 94, 106
Топчиян П.А	116
Третьяков А.В.	151
Трофимчук А.К.	56
Туник С.П.	20
Тургамбаева А.Е.	96
<b>Ф</b>	
Федин В.П.	5, 106
Федичкин С.А.	159
Фесик Е.В.	36, 117
Филатов Е.Ю.	30, 37
Филатов Е.Ю.	149
Филиппов М.Н.	121
Филонов Н.А.	151
Фомин А.А.	160, 161, 162
<b>Х</b>	
Харламова В.Ю.	110
Хисамутдинов Р.А.	91, 92, 97, 98, 139, 140, 141, 147
Холмогорова А.С.	132
Хомутова Е.Г.	63, 163

**Ч**

Чиркова Г.Д.	18, 130, 131
Чудин О.С.	95
Чураков А.В.	87, 102

**Ш**

Шабанова Е.В.	12, 133
Шавекин А.С.	52
Шавинский Б.М.	146
Швецов В.А.	122
Шевелев Г.А.	67, 137
Шихарева Н.П.	128
Штукина А.А.	49
Шубин Ю.В.	14
Шушаков А.А.	38

**Э**

Эрлих Г.В.	71, 11
------------	--------

**Ю**

Юданов В.В.	34
Юрков В.П.	124
Юсенко К.В.	21

**Я**

Ямалетдинов Р.Д.	35, 93
Ян Кай Юань	118
Ястребов В.А.	83
Яцунов Ф.В.	156
Vostrikova K.E.	28
Yusenko K.V.	21

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Федин В.П.</b> ПРИВЕТСТВЕННОЕ СЛОВО УЧАСТНИКАМ КОНФЕРЕНЦИИ	5
<b>Богданов В.И.</b> 100 ЛЕТ ИНДУСТРИИ ДРАГМЕТАЛЛОВ В РОССИИ	6
<b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>	
<b>Буслаева Т.М., Эрлих Г.В.</b> ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЦИОННОГО МЕТОДА В ТЕХНОЛОГИИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	11
<b>Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Горячева Е.М., Соцкая О.Т., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А.</b> СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ ДУГОВАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБАХ	12
<b>Воробьев-Десятовский Н.В., Ибрагимова Р.И., Кубышкин С.А.</b> ИЗВЛЕЧЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ И ПУЛЬП АКТИВИРОВАННЫМИ УГЛЯМИ	13
<b>Коренев С.В., Шубин Ю.В.</b> НАНОСПЛАВЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИЛОЖЕНИЯ	14
<b>Морозова Н.Б.</b> БИОЛОГИЧЕСКИ СОВМЕСТИМЫЕ Ir-, Pt-СОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА МАТЕРИАЛАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ СОЗДАНИИ ИЗДЕЛИЙ И УСТРОЙСТВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	15
<b>Муринов Ю.И.</b> СОРБЕНТЫ И ЭКСТРАГЕНТЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕРА-АЗОТОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	16
<b>Пичков В.Н., Богданов В.И.</b> СОЗДАНИЕ НАУЧНЫХ ОСНОВ И ИНФОРМАЦИОННОГО ПРОСТРАНСТВА ПРОИЗВОДСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ	17
<b>Плескач Л.И., Чиркова Г.Д.</b> НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПЕРАТИВНОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОИСКОВ И ДОБЫЧИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	18
<b>Соколов М.Н.</b> КОМПЛЕКСЫ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТАМИ	19
<b>Тунник С.П.</b> ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОИМИДЖИНГЕ; СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ	20
<b>Yusenko K.V.</b> PLATINUM GROUP METALS AND ALLOYS UNDER HIGH-PRESSURE	21

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 1

<b>Беляев А.В.</b> СОСТОЯНИЕ Rh(III) В РАСТВОРАХ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ	25
<b>Быков М.В., Суслов Д.С., Ткач В.С.</b> КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ В ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	26
<b>Васильченко Д.Б., Воробьева С.Н., Беляев А.В., Байдина И.А., Ткачев С.В., Коренев С.В.</b> НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ, ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ	27
<b>Vostrikova K.E.</b> ONE-DIMENSIONAL MOLECULAR NANOMAGNETS BASED ON RUTHENIUM AND OSMIUM CYANOMETALLATES	28
<b>Глебов Е.М., Матвеева С.Г., Поздняков И.П., Плюснин В.Ф.</b> ЦЕПНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ	29
<b>Губанов А.И., Пронин А.С., Филатов Е.Ю., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Даниленко А.М., Коренев С.В.</b> СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (III) И (IV)	30
<b>Гусева Е.В., Буслаева Т.М., Половняк В.К.</b> КОМПЛЕКСЫ РОДИЯ И ПЛАТИНЫ С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	31
<b>Емельянов В.А., Воробьев В.А., Плюснина О.А., Макаров Э.М.</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРОЗОАММИНОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ С ТРАНС-КООРДИНАТОЙ ON-Ru-NH <sub>3</sub> -ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ФОТОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ	32
<b>Костин Г.А., Михайлов А.А.</b> КОМПЛЕКСЫ НИТРОЗОРУТЕНИЯ С NO <sub>2</sub> И N-ДОНОРНЫМИ АРЕНАМИ: СИНТЕЗ И ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ	33
<b>Матвеева С.Г., Глебов Е.М., Поздняков И.П., Мельников А.А., Rogozina M.V., Юданов В.В.</b> ПЕРВИЧНЫЕ ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСА OsCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup> В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ	34
<b>Махиня А.Н., Ильин М.А., Ямалетдинов Р.Д.</b> СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИТРОЗОРУТЕНИЯ	35
<b>Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКАТА ПЛАТИНЫ (II) С ХРОМАТОМ И ДИХРОМАТОМ АММОНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	36
<b>Филатов Е.Ю., Кочетыгов И.В., Коренев С.В.</b> СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Co-Ir ТЕРМОЛИЗОМ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ	37

<b>Шушаков А.А., Глебов Е.М., Плюснин В.Ф., Васильченко Д.Б., Задесенец А.В.</b> ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСА <i>cis,trans</i> -[Pt <sup>IV</sup> (en)(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ], ПЕРСПЕКТИВНОГО ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ	38
---	----

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 2

<b>Алексеева Т.Ю., Карпов Ю.А., Дальнова О.А., Еськина В.В., Барановская В.Б., Горбатова Л.Д.</b> СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	41
<b>Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СЕРЕБРЕ МЕТОДОМ АЭС-ИСП	42
<b>Бухбиндер Г.Л., Коротков В.А.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТАХ СПОСОБОМ ОГРАНИЧИВАЮЩИХ СТАНДАРТОВ	43
<b>Волженин А.В., Петрова Н.И., Медведев Н.С., Сапрыкин А.И.</b> АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИСТАВКИ АТЗОНД ДЛЯ ДВУХСТАДИЙНОЙ ЗОНДОВОЙ АТОМИЗАЦИИ	44
<b>Гольдштрах М.А., Житенко Л.П.</b> ПРИМЕСИ И ВКЛЮЧЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ЗОЛОТЕ КАК КРИТЕРИЙ АУТЕНТИЧНОСТИ ЗОЛОТЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИМЕЮЩИХ ИСТОРИЧЕСКУЮ ЦЕННОСТЬ	45
<b>Горбатова Л.Д., Анчутина Е.А., Лисиенко М.Д.</b> РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРОДУКЦИИ ИЗ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ	46
<b>Горбатова Л.Д., Годовых Ю.Н., Курбатова Е.В., Лисиенко М.Д., Луцак А.К., Соловьева Е.Л.</b> АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НА СЛУЖБЕ ПРОИЗВОДСТВА ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ В АО «ЕКАТЕРИНБУРГСКИЙ ЗАВОД ПО ОБРАБОТКЕ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ»	47
<b>Горбатова Л.Д., Годовых Ю.Н., Штукина А.А., Исхакова Г.Р., Карпов Ю.А.</b> ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	49
<b>Дубенский А.С., Серегина И.Ф., Даванков В.А., Большов М.А.</b> СОРБЦИОННО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УЛЬТРАОСНОВЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ	51
<b>Заякина С.Б., Аношин Г.Н., Леснов Ф.П., Шавекин А.С.</b> АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ СПЕКТРАЛЬНОЕ С ВЫСОКИМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	52

В ПРИРОДНЫХ ГИДРОТЕРМАХ, СВЯЗАННЫХ С АКТИВНЫМ  
ВУЛКАНИЗМОМ (НА ПРИМЕРЕ КУРИЛЬСКИХ ОСТРОВОВ)

**Каменщиков А.Е.**

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ С ДУГОЙ ПОСТОЯННОГО ТОКА  
И ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ TELEDYNE LEEMAN LABS. 53  
АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ ОТБОРА И ПОДАЧИ ПРОБ  
ДЛЯ ICP-OES И ICP-MS

**Купцов А.В., Сапрыкин А.И., Заякина С.Б.**

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО ЭМИССИОННОГО 54  
СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХСТРУЙНОГО  
ПЛАЗМОТРОНА

**Лабусов В.А., Гаранин В.Г., Зарубин И.А.**

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО 55  
АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРАМИ МАЭС

**Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Буйко О.В., Трофимчук А.К.**

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМОМ СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ 56  
ГРУППАМИ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**Мандругин А.В.**

О ПОТЕРЯХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КУПЕЛИРОВАНИИ 57

**Остапчук И.С., Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г., Коротков В.А.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ 58  
НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

**Сёмочкин В.Е., Талдонов Ю.В., Житенко Л.П., Пахомова С.Б.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АФФИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ МЕТОДОМ 60  
АЭС-ИСП С ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИЕЙ

**Сметанников А.Ф., Седых Э.М.**

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ЗОЛОТА, СВЯЗАННОГО С ОРГАНИЧЕСКИМИ 61  
СОЕДИНЕНИЯМИ

**Тарасова И.Г., Остапчук И.С., Парамонова Е.Л.**

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ, РУДАХ 62  
РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ГЕНЕЗИСА И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

**Хомутова Е.Г., Житенко Л.П., Гольдштрах М.А., Останина О.И.**

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДОВ АНАЛИЗА 63  
ЗОЛОТА И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 3**

**Айбеков К.Ж., Василенко Л.И., Каменский Н.Г., Поярель А.А., Шевелев Г.А.**

ЗОЛОТО И ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ В НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ 67  
УГЛЯ КАЗАХСТАНА

**Белоусов О.В., Рюмин А.И., Белоусова Н.В., Гризан Н.В.**

ОБОГАЩЕНИЕ БЕДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО 69  
ПРОИЗВОДСТВА В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

<b>Борисов Р.В., Белоусов О.В.</b> ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРАХ $H_2PdCl_4$	70
<b>Борягина И.В., Буслаева Т.М., Волчкова Е.В., Воронин М.В., Эрлих Г.В.</b> СОРБЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ	71
<b>Воинов В.Н., Коник К.П., Кузас Е.А., Лобко С.В.</b> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ	72
<b>Ермаков А.В., Матюхин П.А., Пушкарь С.В., Попцов М.Е.</b> ОЧИСТКА ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ НЕДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕПЛАВОМ В ТИГЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ	73
<b>Коник К.П., Кузас Е.А., Лобко С.В.</b> ТЕХНОЛОГИЯ РАСТВОРЕНИЯ СЫРЬЯ, СОДЕРЖАЩЕГО МПГ, МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХЛОРИРОВАНИЯ	74
<b>Кононова О.Н., Дуба Е.В.</b> СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ Pt(IV) И Pd(II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ РАЗДЕЛЕНИЕ	75
<b>Кузьмин В.И., Жидкова Т.И., Кузьмин Д.В.</b> ЭКСТРАКЦИЯ ИРИДИЯ (III) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ «ТРИБУТИЛФОСФАТ–ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА»	76
<b>Левченко Л.М.</b> МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СОРБЕНТЫ НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	77
<b>Лозанов В.В., Бакланова Н.И.</b> ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ИРИДИЯ	78
<b>Русалев Р.Э., Судаков Д.В.</b> ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ И АППАРАТУРНОЕ РЕШЕНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ	79
<b>Скобелев А.Н., Парий А.С., Миронов А.Л., Русалев Р.Э.</b> РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЕРВИЧНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ГЕНЕРАТОРА	80
<b>Сусоева А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А., Егоров С.А.</b> ВЛИЯНИЕ ХЛОРИДА ОЛОВА(II) НА СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РОДИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	81
<b>Тер-Оганесянц А.К., Воробьев-Десятовский Н.В.</b> ДВУХСТАДИЙНАЯ КИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНАЯ СХЕМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ СУЛЬФИДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	82

<b>Ястребов В.А., Морозова Л.Э., Васекин В.В.</b> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА	83
--	----

### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 1

<b>Анкудинова П.В., Демина Л.И., Чураков А.В., Иванова Н.А., Ерофеева О.С., Ефименко И.А.</b> ПЕРВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ДИКАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ (II) С НООС-R-COОН, ГДЕ R – CH=C(CH <sub>3</sub> ), CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> ), CH=CH. НЕОБЫЧНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦИТРАКОНАТА ПАЛЛАДИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛОХЕЛАТА СО СВЯЗЬЮ Pd-C В ЧЕТЫРЕХЪЯДЕРНОМ КОМПЛЕКСЕ [Pd(μ-ООС)C(CH <sub>3</sub> )(ОН)CH(COОН)(CH <sub>3</sub> CN)] <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	87
<b>Афанасьева В.А., Глинская Л.А., Громилов С.А.</b> ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НЕНАСЫЩЕННЫХ ТЕТРААЗАМАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(III)	88
<b>Афзалетдинова Н.Г., Спирихин Л.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И.</b> СИНТЕЗ ХЛОРОКОМПЛЕКСА РОДИЯ(III) С 1,2,3-БЕНЗОТРИАЗОЛОМ	91
<b>Афзалетдинова Н.Г., Спирихин Л.В., Орлов А.В., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И.</b> ХЛОРОКОМПЛЕКС РОДИЯ(III) С 1-[2-(2,4-ДИХЛОРФЕНИЛ)-4-ПРОПИЛ- 1,3 -ДИОКСОЛАН-2-ИЛ]-1Н-1,2,4 -ТРИАЗОЛОМ	92
<b>Белецкая Е.А., Махиня А.Н., Ильин М.А., Ямалетдинов Р.Д.</b> СИНТЕЗ И ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗОМЕРЫ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ ПИРИДИНОВОГО РЯДА	93
<b>Васильченко Д.Б., Ткачев С.В.</b> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАГИДРОКСОПЛАТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С РАСТВОРАМИ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	94
<b>Верпекин В.В., Чудин О.С., Бурмакина Г.В., Кондрасенко А.А., Павленко Н.И., Зимонин Д.В., Рубайло А.И.</b> СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ И РОДИЙ	95
<b>Викулова Е.С., Ильин И.Ю., Караковская К.И., Пирязев Д.А., Зеленина Л.Н., Тургамбаева А.Е., Сысоев С.В., Морозова Н.Б.</b> ЛЕТУЧИЕ КОМПЛЕКСЫ ИРИДИЯ(I) С ЦИКЛООКТАДИЕНОМ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	96
<b>Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Муринов Ю.И.</b> КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) С 6- <i>трет</i> -БУТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛОМ	97
<b>Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Грабовский С.А., Кабальнова Н.Н., Муринов Ю.И.</b> КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЛАТИНЫ(II) С 6- <i>трет</i> -БУТИЛ-2-ТИОУРАЦИЛОМ	98

<b>Демидов В.Н., Пахомова Т.Б., Зинченко А.В., Александрова Е.А.</b> <i>ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫЕ C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-КОНЪЮГИРОВАННЫЕ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНЫ d-ЭЛЕМЕНТОВ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ В РАСПЛАВАХ, СПЕКТРОСКОПИЯ</i>	99
<b>Демидов В.Н., Сухаржевский С.М., Пахомова Т.Б., Пастон С.В., Александрова Е.А., Зинченко А.В.</b> <i>СПИНОВЫЕ ЦЕНТРЫ В СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВ Pd(II) И Pt(II). ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР</i>	100
<b>Демидов В.Н., Пахомова Т.Б., Зинченко А.В., Александрова Е.А.</b> <i>Pt(II)-ОПОСРЕДУЕМОЕ СН-СН-СОЧЕТАНИЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ ЭЛЕКТРОН-ИЗБЫТОЧНЫХ 1,10-ФЕНАНТРОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ. РОЛЬ SET-ИНИЦИИРОВАНИЯ</i>	101
<b>Ефименко И.А., Чураков А.В., Ерофеева О.С., Иванова Н.А.</b> <i>НЕПРЕДСКАЗУЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ТРИФТОРАЦЕТАТНЫЕ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРО КОМПЛЕКСЫ: π- КОМПЛЕКСЫ С η<sup>2</sup>- И η<sup>4</sup>- КООРДИНИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ТОЛУОЛА, А ТАКЖЕ УНИКАЛЬНЫЙ СЕМНАДЦАТИЯДЕРНЫЙ ПАЛЛАДИЙ-СЕРЕБРЯНЫЙ ТРИФТОРАЦЕТАТ</i>	102
<b>Карева М.А., Жмурко Г.П., Кабанова Е.Г., Пташкина Е.А., Кузнецов В.Н.</b> <i>ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ СИСТЕМЫ Au-Pd-Sn ПРИ 50 ат.% Sn</i>	103
<b>Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Маренин К.С., Наумов Д.Ю., Корольков И.В., Ткачев А.В., Ларионов С.В.</b> <i>КОМПЛЕКСЫ PdCl<sub>2</sub> С ХИРАЛЬНЫМИ ГИБРИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ПОСТРОЕННЫМИ ИЗ МОЛЕКУЛ α-ПИНЕНА И β-АЛАНИНА</i>	104
<b>Крисюк В.В., Байдина И.А., Корольков И.В.</b> <i>ЛЕТУЧИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ β-ДИКЕТОНАТОВ Pt(II) И Pb(II)</i>	105
<b>Левченко Л.М., Коваленко К.А., Федин В.П., Ткачев С.В.</b> <i>ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНЫ(II) С КУКУРБИТУРИЛОМ(5)</i>	106
<b>Левченко Л.М., Мацкевич Н.И., Керженцева В.Е., Пищур Д.П., Михеев А.Н., Гельфонд Н.В.</b> <i>ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИС-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНЫ(II) С ОКИСЛЕННОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ</i>	107
<b>Макотченко Е.В., Байдина И.А., Корольков И.В.</b> <i>СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ [Au(Dien)Cl]Cl<sub>2</sub> С K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ</i>	108
<b>Максаков В.А., Мамонов С.Н.</b> <i>МЕТОДЫ СИНТЕЗА ХЛОРОФОСФИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ Ru(II) ИЗ RuCl<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O</i>	109

<b>Миронов И.В., Макотченко Е.В., Харламова В.Ю., Кальный Д.Б., Коквкин В.В., Афанасьева В.А.</b>	110
ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(I) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ	
<b>Михайлов А.А., Воробьёв В.А., Костин Г.А., Пищур Д.П., Куратьева С.И.</b>	111
МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ С НЕЭКВИВАЛЕНТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ	
<b>Михайлов А.А., Костин Г.А., Воробьёв В.А., Пищур Д.П., Кожемяченко С.И.</b>	112
ФОТОИНДУЦИРУЕМАЯ ОБРАТИМАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ В НИТРОЗОКОМПЛЕКСАХ РУТЕНИЯ	
<b>Петров А.И., Дергачёв И.Д.</b>	113
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(II) С НЕКОТОРЫМИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ	
<b>Речицкая Е.Д., Махиня А.Н., Ильин М.А.</b>	114
СИНТЕЗ НИТРОЗОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА	
<b>Скрябикова Ю.Б., Суслов Д.С., Быков М.В., Ткач В.С.</b>	115
КАТИОННЫЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ С АНИЛИНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА	
<b>Топчийн П.А, Левченко Л.М., Галицкий А.А.</b>	116
СИНТЕЗ НАНО-ДИОКСИДА ПЛАТИНЫ(IV) ИЗ ГЕКСАФТОРОКОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ	
<b>Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И., Тарасова Л.С.</b>	117
ТВЕРДОФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СМЕСЕЙ АММИАКАТА ПАЛЛАДИЯ (II) С ХРОМАТОМ И ДИХРОМАТОМ АММОНИЯ	
<b>Ян Кай Юань, Губанов А.И.</b>	118
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ IR(IV)/IR(III) МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ	

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 2

<b>Антонова Ю.В., Карпов Ю.А., Филиппов М.Н.</b>	121
РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА КЕРАМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ С ГРУППОВЫМ СОРБЦИОННЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ И ПЛАНИРОВАНИЕМ ЭКСПЕРИМЕНТА	
<b>Белавина О.А., Швецов В.А., Пахомова В.В.</b>	122
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПЕРАЦИИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ГРУППОВЫХ ПРОБ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД	
<b>Горбатова Л.Д., Лисиенко М.Д., Луцак А.К., Анчутина Е.А., Кострикова Т.П., Моричева Н.А., Мазалецкий А.Г.</b>	123
РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИК АНАЛИЗА ПАЛЛАДИЕВО-ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ	

<b>Горбатова Л.Д., Курбатова Е.В., Поздин Д.В., Юрков В.П.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ, РОДИЯ В ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ПРОБИРНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ	124
<b>Комлев А.С., Богданов В.И., Исхакова Г.Р.</b> ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТИ ПРОБООТБОРА КОМБИНИРОВАННЫМ СПОСОБОМ	125
<b>Коротков В.А., Кузнецов А.П., Лейкин А.Ю., Великая Т.И.</b> МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au И Ag С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОЛЛЕКТИРОВАНИЕМ НА НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН БЕЗ СБРОСА МАТРИЦЫ	127
<b>Остапчук И.С., Коротков В.А., Шихарева Н.П.</b> РАСТВОРЕНИЕ ОСМИЯ В ЦАРСКОЙ ВОДКЕ	128
<b>Парамонова Е.Л., Тарасова И.Г., Остапчук И.С., Зотова Е.Г., Лаевский С.И.</b> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ ПОСЛЕ КОЛЛЕКТИРОВАНИЯ НА СОКРАЩЕННЫЙ НИКЕЛЕВЫЙ ШТЕЙН	129
<b>Плескач Л.И., Чиркова Г.Д., Конышев Н.М.</b> ПРЕЦИЗИОННОЕ ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЯХ, СЛАНЦАХ И СУЛЬФИДНЫХ РУДАХ	130
<b>Плескач Л.И., Чиркова Г.Д.</b> ОБ ОПАСНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОШИБОЧНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ АТОМНО- АБСОРБЦИОННОГО АНАЛИЗА ПРИ УСКОРЕННОЙ ПРОБОПОДГОТОВКЕ	131
<b>Холмогорова А.С., Неудачина Л.К.</b> СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИООКСАМИДИРОВАННОГО ПОЛИСИЛОКСАНА	132
<b>Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Лабусов В.А., Неклюдов О.А., Дзюба А.А.</b> О ВЫБОРЕ СПЕКТРОМЕТРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗ МЕТОДОМ ДУГОВОЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОЙ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	133

### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ. Секция 3

<b>Айбеков К.Ж., Василенко Л.И., Каменский Н.Г., Каменская Э.Н., Поярель А.А., Шевелев Г.А.</b> ПРИМЕСИ БЛАГОРОДНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ В БУРЫХ УГЛЯХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАЗАХСТАНА «КУЛАН» И «ШОПТЫКОЛЬ»	137
<b>Анпилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А., Голубятникова Л.Г., Муринов Ю.И.</b> ЭКСТРАКЦИЯ ПЛАТИНЫ(IV) И ПАЛЛАДИЯ(II) ПРОПИКОНАЗОЛОМ И ПЕНКОНАЗОЛОМ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ И АЛЮМОПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	139

<b>Анпилогова Г.Р., Хисамутдинов Р.А., Голубятникова Л.Г., Муринов Ю.И.</b> ПЕНКОНАЗОЛ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ЭКСТРАГЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ	140
<b>Афзалетдинова Н.Г., Хисамутдинов Р.А., Муринов Ю.И.</b> ЭКСТРАКЦИЯ РОДИЯ(III) И МЕДИ(II) ИЗ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА ПЕРЕРАБОТКИ «ЖЁСТКОГО» ГИДРАТНОГО КЕКА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА	141
<b>Балановский Н.В., Мятковская О.Н.</b> ЛЕГКОРЕГЕНЕРИРУЕМЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА	142
<b>Берсирова О.Л., Кублановский В.С.</b> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОЛОТЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ	143
<b>Бонегардт Д.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б.</b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Ir(I) С ЦИКЛООКТАДИЕНОМ [Ir(cod)Cp <sup>x</sup> ]	144
<b>Волчкова Е.В., Сафронова И.Е.</b> РАЗРУШЕНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЭЛЕМЕНТОВ VIII ГРУППЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	145
<b>Галицкий А.А., Шавинский Б.М., Левченко Л.М.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ (III) ИЗ РАСТВОРОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ	146
<b>Голубятникова Л.Г., Мулагалеев Р.Ф., Хисамутдинов Р.А., Афзалетдинова Н.Г., Муринов Ю.И.</b> ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРОИЗВОДНЫМИ 1,2,4-ТРИАЗОЛА ИЗ МАТОЧНЫХ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА	147
<b>Егоров С.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В.</b> КИНЕТИКА СОРБЦИИ РОДИЯ(III) НА ИОНИТЕ PUROLITE S914 С ТИОМОЧЕВИННЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ	148
<b>Кочетыгов И.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Co-Ir В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ	149
<b>Кублановский В.С., Никитенко В.Н.</b> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПАЛЛАДИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ КОМПЛЕКСОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	150
<b>Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Набиуллин Ф.М., Начаров В.Б., Третьяков А.В., Филонов Н.А.</b> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОБЪЕМНЫЕ КАТОДЫ	151
<b>Наумов К.Д., Лобанов В.Г., Гроховский С.В.</b> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА СОЛЕЙ ИРИДИЯ	152
<b>Пташкина Е.А., Кабанова Е.Г., Карева М.А., Жмурко Г.П., Кузнецов В.Н.</b> ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Au-In-Pd ПРИ 500 °С	153

<b>Пухова О.Е.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФфуЗИОННЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПЛАТИНОРОДИЕВОГО СПЛАВА ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ	154
<b>Росляков И.В., Столяров В.С., Напольский К.С.</b> ПЛАНАРНЫЙ НАГРЕВАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПЛАТИНЫ	155
<b>Рюмин А.И., Яцунов Ф.В., Белоусова Н.В., Белоусов О.В.</b> ПЕРЕРАБОТКА БЕДНЫХ ПРОМПРОДУКТОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА	156
<b>Тимофеев А.И.</b> ПИРОМЕТАЛЛУРГИЯ МПГ НА ЕЗ ОЦМ	157
<b>Тимофеев А.И., Вахнин Д.О.</b> НЕТРАДИЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПИРОМЕТАЛЛУРГИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	158
<b>Федичкин С.А.</b> ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ СПЛАВА ЖЕЛЕЗА, СОДЕРЖАЩЕГО ПЛАТИНУ И РЕНИЙ	159
<b>Фомин А.А., Логинов Ю.Н.</b> ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЛАТИНЫ	160
<b>Фомин А.А., Логинов Ю.Н.</b> СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ СПЛАВА СИСТЕМЫ ПЛАТИНА-ПАЛЛАДИЙ-РОДИЙ-РУТЕНИЙ	161
<b>Фомин А.А., Логинов Ю.Н.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИРИДИЯ	162
<b>Хомутова Е.Г., Орлова В.И.</b> ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ФОРМ РОДИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ПРОБАХ ПРИДОРОЖНЫХ ПЫЛЕЙ	163
<b>Авторский указатель</b>	164
<b>Содержание</b>	168



## ТОЧНЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

**SPECTRO Analytical Instruments (Германия)** - ведущий производитель оборудования для спектрального исследования элементного состава различных материалов (оптические эмиссионные спектрометры с возбуждением пробы в индуктивно-связанной плазме, искровом/дуговом разряде, рентгенофлуоресцентные спектрометры, масс-спектрометры). SPECTRO является признанным лидером в производстве спектрометров для анализа металлов и обладает непревзойденным опытом в разработке технологий и методик, связанных с аналитическим контролем в этой области.

С момента основания компании (1979 год) по всему миру было введено в эксплуатацию более 40 000 спектрометров производства SPECTRO: от портативных спектрометров для задач сортировки и разбраковки металлов до полностью автоматизированных систем анализа с подготовкой проб для технологического контроля и для решения сложных исследовательских задач.

В зависимости от требований, предъявляемых к точности и чувствительности, перечню определяемых элементов, скорости анализа, стоимости оборудования и мобильности прибора, SPECTRO предлагает целый ряд анализаторов для решения задач, связанных с аналитическим контролем металлов платиновой группы и драгоценных металлов.

**Метод ICP-OES** позволяет достигать очень низких пределов обнаружения, определять широкий перечень элементов в пробе, проводить точное определение содержания основных компонентов. В линейке ICP-OES спектрометров представлены **SPECTRO ARCOS** и **SPECTROBLUE**



**SPECTRO ARCOS** - максимальная производительность в ICP-OES спектрометрии

**SPECTROBLUE** - отличное сочетание производительности и экономичности



**SPECTRO XEPOS** - возможности «волнового» спектрометра по цене «энергодисперсионного»



**SPECTROSCOUT** - лаборатория, которая всегда рядом

**Метод ED-XRF** является мощным и универсальным при анализе любых твердых, порошковых или жидких образцов, при этом, как правило, не требует сложной подготовки проб. В линейке ED-XRF представлены **SPECTRO XEPOS** и **SPECTROSCOUT**.

**Метод Spark-OES** позволяет с высокой точностью и прецизионностью анализировать образцы драгоценных металлов и образцы с металлической основой для определения содержаний примесных компонентов и включений драгоценных металлов и металлов платиновой группы. Для таких задач великолепно подходит стационарный анализатор **SPECTROLAB**.



**SPECTROLAB** - новый уровень качества при анализе металлов

GERMANY  
SPECTRO Analytical Instruments GmbH  
Boschstrasse 10  
D-47533 Kleve  
Tel: +49.2821.8922102  
Fax: +49.2821.8922202  
spectro.sales@ametec.com

РОССИЯ г. Екатеринбург  
SPECTRO TS  
Гагарина 14 оф. 616  
Телефон/факс:  
+7 (343) 3762508, 3762575  
ural@spectro-ts.com

РОССИЯ г. Москва  
SPECTRO TS  
Милютинский пер. д. 20/2 оф. 15  
Телефон: +7 (495) 6256219  
Факс: +7 (495) 6239333  
moscow@spectro-ts.com