ЭКСТРАКЦИЯ ПАЛЛАДИЯ И СЕРЕБРА ТИАКАЛИКС [4]АРЕНАМИ И ИХ АЦИКЛИЧЕСКИМ АНАЛОГОМ ИЗ КАРБОНАТНЫХ И АММИАЧНО- КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРОВ

¹В.Г.Торгов,¹ Г.А.Костин,¹Т.В.Ус,¹Т.М.Корда,²А.Б.Драпайло

¹ Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН. Новосибирск, Лаврентьева 3, torgov@niic.nsc.ru

²Институт органической химии НАН Украины, Киев, ул. Мурманская, 8
yik@ioch.kiev.ua

П-Третбутилтиакаликс[4]арен (**1**, LH₄) в отличие от традиционного каликс[4]арена характеризуются наличием донорных атомов серы и более высокими кислотными свойствами ОН-группы нижнего обода. Это обуславливает возможность координационной экстракции из азотнокислых растворов протонированными формами ТКА с участием атомов серы квадратных комплексов палладия ($D_{Pd}=10^2$) при низком извлечении линейных комплексов серебра ($D_{Ag}=0,01$) и их совместное извлечение из щелочных карбонатных и аммиачно –карбонатных растворов с участием мостиковых атомов серы и депротонированных молекул ТКА. В отличие от азотнокислых сред при переходе к карбонатным и аммиачно-карбонатным растворам величины коэффициентов распределения серебра (D_{Ag}) выше таковых для палладия (D_{Pd}), снижаются с ростом комплексообразующих свойств среды ($Na_2CO_3 > NH_4HCO_3$), с увеличением концентрации аниона и рН. При одинаковых концентрациях атомов серы в **1** и в его ациклическом аналоге **2** в оптимальных для каждого условиях экстрагенты существенно не различаются по своей экстракционной способности.

Методами разбавления и насыщения экстрагентов определена стехиометрия и рассчитаны константы экстракции палладия и серебра тиакалисаренами из карбонатных и аммиачно-карбонатных растворов. Межфазное распределение палладия при рН=11-12 и концентрациях $CO_3^{2-} < 0,5$ М описывается двумя константами для моноядерных форм $[PdLH_2]$ и $[Pd(LH_2)_2]$, при $CO_3^{2-} = 2$ М для описания также необходимы две константы для моно - $[PdLH_2]$ и биядерной $[Pd_2L]$ форм. При экстракции серебра из растворов NH_4HCO_3 с рН=8,1-8,6 рассчитанные константы экстракции моно- $[AgLH_3]$ и биядерной $[Ag_2LH_2]$ форм систематически уменьшаются (1-2 порядка) при увеличении концентрации NH_4HCO_3 с 0,25 до 1,0 М. Введение в расчет функции закомплексованности серебра аммиаком приводит к постоянству констант, что косвенно указывает на катионообменную природу экстракции. Полученные результаты представляют интерес для разработки способов совместного извлечения палладия и серебра из карбонатных растворов перспективного карбэкс-процесса и избирательного извлечения серебра из аммиачно-карбонатных реэкстрактов уникс-процесса.

Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ РАН 5.8.2.