

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.737

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ  
[Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O И [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> — ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
НИТРАТНО-НИТРИТНЫХ РАСТВОРОВ РОДИЯ(III) И ПАЛЛАДИЯ(II)**© 2010 Е. А. Шушарина<sup>1,2</sup>, И. А. Дружинина<sup>1</sup>, В. В. Татарчук<sup>1</sup>,  
С. А. Громилов<sup>1,2\*</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
Новосибирск<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет

Статья поступила 9 ноября 2009 г.

Изучены продукты экстракционной переработки нитратно-нитритных растворов Rh(III) и Pd(II). Выделены комплексные соли [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов (автоматический дифрактометр BRUKER X8 APEX, MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, двухкоординатный CCD-детектор). Кристаллографические характеристики [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O:  $a = 15,1857(3)$ ,  $b = 10,7292(2)$ ,  $c = 18,8524(4)$  Å,  $\beta = 105,165(1)^\circ$ , пр. гр.  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ; [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:  $a = 5,8013(4)$ ,  $b = 7,0981(5)$ ,  $c = 11,4991(8)$  Å,  $\alpha = 99,963(2)$ ,  $\beta = 101,410(2)$ ,  $\gamma = 102,229(2)^\circ$ , пр. гр.  $P-1$ ,  $Z = 1$ .

**Ключевые слова:** родий, палладий, комплексная соль, рентгеноструктурный анализ.

Извлечение родия и палладия из сложных нитратно-нитритных водных растворов представляет интерес в связи с актуальной задачей выделения осколочных благородных металлов (Rh, Pd, Ru, Ag) из отработанного ядерного топлива АЭС в целях повышения глубины переработки и безопасности захоронения ядерных отходов, а также, в перспективе, для ограниченного использования осколочных платиноидов в некоторых отраслях промышленности в качестве альтернативы востребованным драгоценным металлам, природные ресурсы которых ограничены.

Ранее была предложена экстракционная система на основе смеси органического сульфида и нитрата алкиланилина (растворитель — псевдокумол), позволяющая полностью извлечь в органическую фазу родий или/и палладий как из индивидуальных, так и из сложных нитратно-нитритных растворов, которые по составу и концентрациям ряда исходных компонентов моделируют реальные жидкие высокоактивные отходы [1]. При последующей реэкстракции родия и палладия водным раствором тиомочевины (1 моль/л Thio) в водных фазах выделяются осадки красно-оранжевых оттенков цвета, которые состоят из отличающихся по форме (габитусу) кристаллов. Цель данной работы состояла в установлении природы и кристаллической структуры отдельных (наиболее совершенных) монокристаллов этих твердых продуктов реэкстракции.

Рентгеноструктурное исследование двух монокристаллов, различающихся габитусом и цветом, проведенное на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор), показало, что первый кристалл представляет собой кристаллогидрат соли [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, а второй — соль [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Обе структуры решены

\* E-mail: grom@niic.nsc.ru

Кристаллоструктурные характеристики изученных комплексных солей

Комплекс	[Rh(Thio) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	[Pd(Thio) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Температура, К	293	150
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	15,1857(3), 10,7292(2), 18,8524(4)	5,8013(4), 7,0981(5), 11,4991(8)
$\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ , град.	90, 105,165(1), 90	99,963(2), 101,410(2), 102,229(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2964,7(1)	442,06(5)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>Z</i>	4	1
<i>d</i> <sub>x</sub> , г/см <sup>3</sup>	1,792	2,009
Размеры монокристалла, мм	0,16×0,16×0,14	0,57×0,08×0,05
Диапазон сбора данных по $\theta$ , град.	1,39—26,38	1,85—30,50
Число измер. / независ. отражений	21135 / 6064	3927 / 2556
Полнота сбора данных ( $\theta = 25^\circ$ ), %	100,0	95,0
<i>R</i> <sub>1</sub> , %	3,07	1,87
<i>wR</i> <sub>2</sub> , %	5,52	5,61
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )), %	2,30	2,16
<i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )), %	6,01	6,95
<i>S</i> -фактор по <i>F</i> <sup>2</sup>	1,029	1,240
№ CCDC	752635	752634

методом тяжелого атома и уточнены в анизотропном (изотропном — для атомов Н) приближении. Атомы Н молекул тиомочевинны локализованы геометрически, а молекул воды — экспериментально. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [ 2 ]. Кристаллографические характеристики, условия эксперимента и характеристики проведенных расшифровок даны в табл. 1. Структурные данные [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (координаты и тепловые параметры атомов) депонированы в CCDC (Кембриджский банк структурных данных) [ 3 ] под номерами 752635 и 752634 соответственно.

Рентгендифрактометрическое исследование поликристаллов (ДРОН-УМ1, CuK $\alpha$ -излучение) показало, что синтезированный продукт, кроме указанных ранее [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O и [Pd(Thio)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, содержит еще ряд кристаллических фаз. Попытки их идентификации оказались безуспешными.

**[Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O.** Кристаллическая структура [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O является островной, она построена из комплексных катионов [Rh(Thio)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, нитратных анионов и молекул кристаллизационной воды (рис. 1). Следует отметить, что это первый пример расшифровки структуры, содержащей катион [Rh(Thio)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Значения расстояний Rh—S лежат в узком интервале 2,3625(6)—2,4068(6) Å. Интервал значений валентных углов S—Rh—S (80,17(2)—100,02(2)°) широкий. Фрагменты структуры связаны водородными связями N—H...O(NO<sub>3</sub>), N—H...O(H<sub>2</sub>O), O—H...O(NO<sub>3</sub>), кратчайшая из которых 2,8 Å.

Общий мотив построения кристаллической структуры определяли по методике выделения трансляционных подрешеток [ 4 ], согласно которой детерминант матрицы ( $\Delta$ ), составленной из индексов наиболее интенсивных отражений, должен быть равным числу тяжелых фрагментов (*N*<sub>ТФ</sub>) в ячейке. Формульная единица [Rh(Thio)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O содержит 1 тяжелый фрагмент (катион), с учетом *Z* = 4, *N*<sub>ТФ</sub> =  $\Delta$  = 4×1 = 4. Анализ теоретической дифрактограммы, вычисленной только по атомам Rh, показал, что наиболее симметричная подрешетка может быть выделена при использовании следующей тройки отражений от кристаллографических плоскостей: (1 1 0), (1 -1 0) и (0 0 -2). Первые два отражения связаны элементом симметрии. Подъязычка представляет собой искаженный ромбоэдр с параметрами: *a*<sub>Т</sub> = *b*<sub>Т</sub> = 9,30, *c*<sub>Т</sub> = 9,43 Å,  $\alpha$ <sub>Т</sub> =  $\beta$ <sub>Т</sub> =

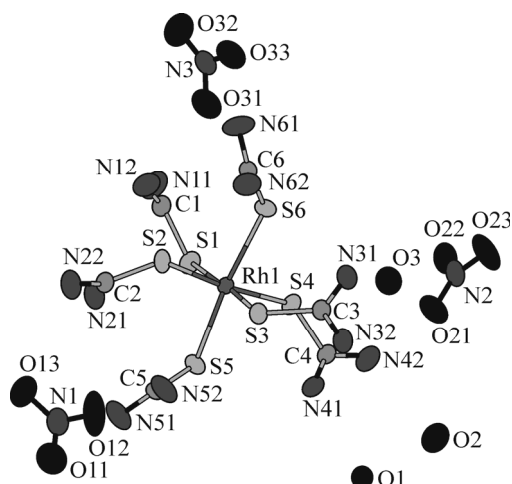


Рис. 1. Строение структурных единиц  $[\text{Rh}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (атомы водорода не показаны)

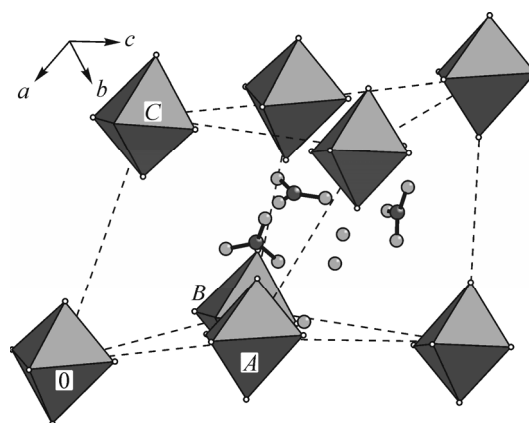


Рис. 2. Псевдоромбический мотив построения структуры  $[\text{Rh}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (атомы С, N, H не показаны). Индексы плоскостей:  $AB0$  —  $(1\ 1\ 0)$ ,  $BC0$  —  $(0\ 0\ 2)$ ,  $AC0$  —  $(1\ -1\ 0)$

$= 77,66$ ,  $\gamma_T = 70,48^\circ$ . Соответствующие векторы:  $\mathbf{a}_T = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{b}_T = \mathbf{a}/2 - \mathbf{b}/2$ ,  $\mathbf{c}_T = -\mathbf{c}/2$ . На рис. 2 показан мотив расположения катионов и анионов в структуре  $[\text{Rh}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

**$[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$ .** Строение структурных единиц  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний показано на рис. 3. К настоящему времени известно, по крайней мере, 6 кристаллических структур, содержащих катион  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]^{2+}$ . Их геометрические характеристики приведены в табл. 2. Кристаллическая структура является островной (рис. 4), она построена из катионов  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]^{2+}$  и анионов  $\text{NO}_3^-$ , которые связаны между собой водородными связями  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}(\text{NO}_3)$  с нижней границей  $2,9 \text{ \AA}$ .

В данном случае выявление трансляционной подрешетки не имеет смысла, так как  $Z = 1$ , а формульная единица содержит один тяжелый фрагмент. В результате  $N_{\text{ТФ}} = 1$ , т.е. подъячейка совпадает с элементарной ячейкой.

Таким образом, в настоящей работе изучены кристаллические структуры комплексных солей  $[\text{Rh}(\text{Thio})_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$ . Геометрические характеристики комплексного катиона  $[\text{Rh}(\text{Thio})_6]^{3+}$  получены впервые. Работа по изучению других кристаллических фаз, присутствующих в продуктах экстракционной переработки нитратно-нитритных растворов Rh(III) и Pd(II), будет продолжена.

Т а б л и ц а 2

Расстояния и валентные углы в комплексных катионах  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4]^{2+}$

Соединение	Расстояния Pd—S, Å	$\angle \text{S—Pd—S}$ , град.	Пр. гр.	Код в CCDC [ 3 ]
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2^*$	2,3132(18)—2,345(2)	86,75(7)—93,10(7)	$Pna2_1$	THUPDC03
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,3360(5), 2,3413(5)	88,67(2)	$P-1$	TUFGUW
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,2920(10), 2,3129(10)	87,60(5)	$P2_1/c$	YOSLEX
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{SCN})_2$	2,3301(10), 2,3447(10)	87,86(5)	$P2_1/c$	WIZRED
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4]\text{I}_2$	2,3362(13), 2,3372(14)	87,29(6)	$C2/c$	ZEHQEI
$[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$	2,3370(5), 2,3376(5)	85,33(2)	$P-1$	№ 752634

\* Максимальное отклонение атомов, принадлежащих координационному узлу  $\text{PdS}_4$ , от среднеквадратичной плоскости  $0,1 \text{ \AA}$ .

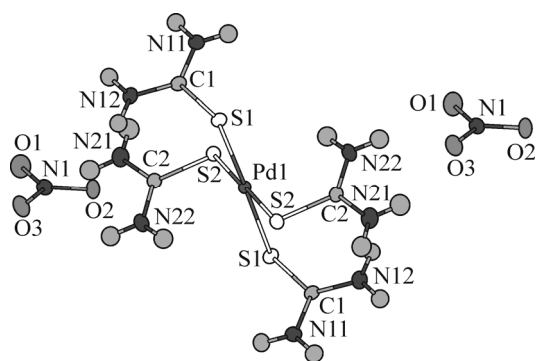


Рис. 3. Строение структурных единиц  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$  с нумерацией атомов и эллипсоидами тепловых колебаний (нумерация атомов водорода не показана)

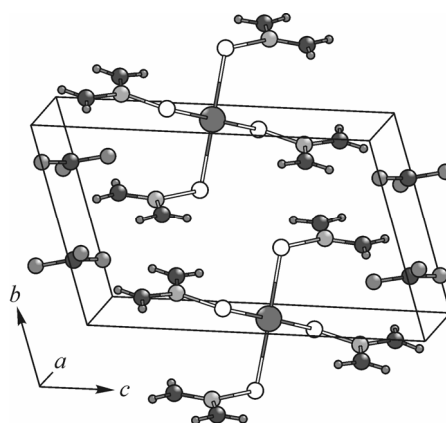


Рис. 4. Вид кристаллической структуры  $[\text{Pd}(\text{Thio})_4](\text{NO}_3)_2$  в направлении оси  $x$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М. // Журн. неорган. химии. – 2009. – **54**, № 8. – С. 1401–1407.
2. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
3. Allen F., Kennard O. // Chem. Des. Autom. News. – 1993. – **8**, N 1. – P. 31.
4. Борисов С.В. // Журн. структур. химии. – 1986. – **27**, № 3. – С. 164 – 167.