

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 544.344:542.61

РАСТВОРИМОСТЬ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ
В СИСТЕМАХ НЕОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА–
БИС(АЛКИЛПОЛИОКСИЭТИЛЕН)ФОСФАТ КАЛИЯ–ВОДА

© 2023 г. С. А. Денисова^а, Д. А. Свежов^а, А. М. Елохов^{а,*}

^аПермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, Россия

*e-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.05.2022 г.

После доработки 25.07.2022 г.

Принята к публикации 28.07.2022 г.

Методом изотермического титрования определены границы области расслаивания в системах серная (азотная, хлорная, хлороводородная) кислота–бис(алкилполи-оксиэтилен)фосфат калия–вода при 25°C. Установлено, что высаливающая способность неорганической кислоты увеличивается с уменьшением абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона. На основании полученных диаграмм определены оптимальные параметры для проведения экстракции и изучены закономерности распределения ряда ионов металлов в системе серная кислота–бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия–вода. Найденны условия количественного извлечения таллия (III) в присутствии галогенидов щелочных металлов.

Ключевые слова: анионные поверхностно-активные вещества, жидкостная экстракция, галогенидные ацидокомплексы, высаливание

DOI: 10.31857/S0044453723020048, EDN: DRHPBV

Анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в экстракции как приемлемая альтернатива органическим растворителям для извлечения ионов металлов [1, 2], органических токсикантов [3, 4] и биологических молекул [5, 6]. Несомненное преимущество анионных ПАВ — наличие функциональных групп, способных к комплексообразованию с ионами металлов, что позволяет повысить эффективность и в ряде случаев селективность экстракции. Получение расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ возможно в результате их высаливания неорганическими кислотами [7, 8] или неорганическими солями [9, 10] при использовании смесей анионных ПАВ с катионными [11, 12] или неионными ПАВ [13, 14], а также ионными жидкостями [15, 16].

Одно из перспективных технических анионных ПАВ — бис(алкилполиоксиэтилен)фосфат калия (оксифос Б), который может рассматриваться как бифункциональный экстракционный реагент. Подробно исследована экстракция ряда ионов металлов, в том числе в виде галогенидных и тиоцианатных ацидокомплексов, а также ионов металлов в виде комплексов с органическими реагентами при использовании в качестве высаливателей сульфатов натрия, аммония или магния при комнатной температуре [17, 18], а также хло-

рида аммония при 75°C [19]. Однако, не исследована возможность высаливания оксифоса Б неорганическими кислотами, которые традиционно используются для получения расслаивающихся систем на основе анионных ПАВ. Поэтому целью настоящего исследования стало определение возможности использования систем неорганическая кислота–оксифос Б–вода для экстракции ионов железа (III) и металлов подгруппы галлия, способных образовывать устойчивые хорошо извлекаемые оксифосом Б галогенидные ацидокомплексы, в том числе и в присутствии дополнительных неорганических комплексообразователей — хлорида и бромида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали оксифос Б $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_6]_2\text{POOK}$, $n = 8–10$, ТУ 2484-344-05763441-2001, основное вещество — 98%, примеси — вода, полиэтиленгликоль), концентрированные серную, хлороводородную ортофосфорную, хлорную и азотную кислоты квалификации “ч.д.а.”, хлорид натрия, бромид натрия, иодид калия, сульфаты индия, лантана, железа (III), галлия, оксид таллия квалификации “х.ч.”, дистиллированную воду. Растворы солей готовили растворением точных навесок в дистиллированной воде, в ряде

Таблица 1. Граница области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода при 25°C

Оксифос Б, г/л	H ₂ SO ₄ , моль/л	Оксифос Б, г/л	HCl, моль/л	Оксифос Б, г/л	HNO ₃ , моль/л	Оксифос Б, г/л	HClO ₄ , моль/л
15.7	2.35	42	5.27	53.8	6.48	21.5	4.74
12.8	1.43	7.5	1.63	38.2	5.18	21.5	3.64
11.1	0.96	10	0.65	32.6	3.53	21.5	2.37
9.3	0.49	43.5	0.33	20.4	1.85	21.5	1.13
6.6	0.25	17.4	0.33	7.1	0.97	21.5	0.59
5.2	0.10	58.8	2.32	35.7	0.10	441.2	0.06
48	0.02	18.3	4.79	214.4	0.10	220.6	0.06
96.5	0.02	8.7	3.26	71.4	0.10	330.9	0.06
145.3	0.01			142.9	0.10	110.3	0.06
194.4	0.01			279	0.19	55.2	0.06

случаев растворы подкисляли с целью подавления гидролиза. Растворы сульфата таллия готовили растворением оксида таллия (III) в концентрированной серной кислоте с последующим разбавлением раствора дистиллированной водой. Растворы кислот готовили разбавлением концентрированных растворов.

Границы области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода определяли методом изотермического титрования при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ [20]. Раствор кислоты или оксифоса Б с постоянной концентрацией титровали растворами оксифоса Б или кислоты различной концентрации до появления устойчивой опалесценции. Использовали растворы 5.0 моль/л серной кислоты, 4.5 моль/л хлорной кислоты, 4.6 моль/л азотной кислоты, 5.0 моль/л хлороводородной кислоты, 500 г/л оксифоса Б. Растворы веществ с меньшей концентрацией, используемые для титрования, готовили разбавлением указанных растворов в дистиллированной воде. Расчеты производили в массовых концентрациях (г/л), измерение объемов осуществляли с помощью микробюретки с погрешностью ± 0.05 мл. Объемы титруемых растворов и добавляемого титранта подбирали таким образом, чтобы относительная погрешность определения растворимости не превышала 2.0%. Каждое полученное значение — среднее из трех-четырех сопоставимых результатов титрования. Так как оксифос Б — смесь гомологов, и его молярная масса не может быть точно определена при построении диаграмм использовали массовую концентрацию (г/л).

Экстракцию в системе серная кислота—оксифос Б—вода осуществляли следующим образом. В делительные воронки вносили 4.0 мл раствора оксифоса Б с концентрацией 500.0 г/л, 2.0 мл 0.1 моль/л раствора соли распределяемого металла, расчетный объем 5 моль/л серной кислоты и в случае необходимости расчетный объем ком-

плексообразователя, после чего доводили объем системы дистиллированной водой до 20.0 мл. Полученную смесь встряхивали в течение 1 мин и после установления равновесия фазы разделяли. Экспериментально доказано, что увеличение времени встряхивания не увеличивает извлечение ионов металлов.

Степень извлечения распределяемых ионов металлов определяли комплексонометрическим титрованием водной фазы по известным методикам [21]. Экспериментально методом добавок доказано, что остаточное содержание ПАВ в водной фазе не влияет на результаты определения ионов металлов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью определения возможности использования систем неорганическая кислота—оксифос Б—вода в экстракции необходимо определить границы существования области расслаивания, выбрать оптимальные для осуществления процесса концентрации компонентов системы. На первом этапе методом изотермического титрования при 25°C определены границы области расслаивания в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода (табл. 1, рис. 1).

Установлено, что ортофосфорная кислота не влияет на растворимость оксифоса Б при любых концентрациях. Введение серной, хлорной, хлороводородной или азотной кислот в растворы оксифоса Б приводит к их расслаиванию. Области расслаивания в системах с азотной, серной и хлорной кислотами находятся вблизи вершины воды и смещены к стороне вода—неорганическая кислота. На рис. 1а представлен фрагмент фазовой диаграммы системы серная кислота—оксифос Б—вода, вид фазовых диаграмм систем с азотной и хлорной кислотой аналогичен.

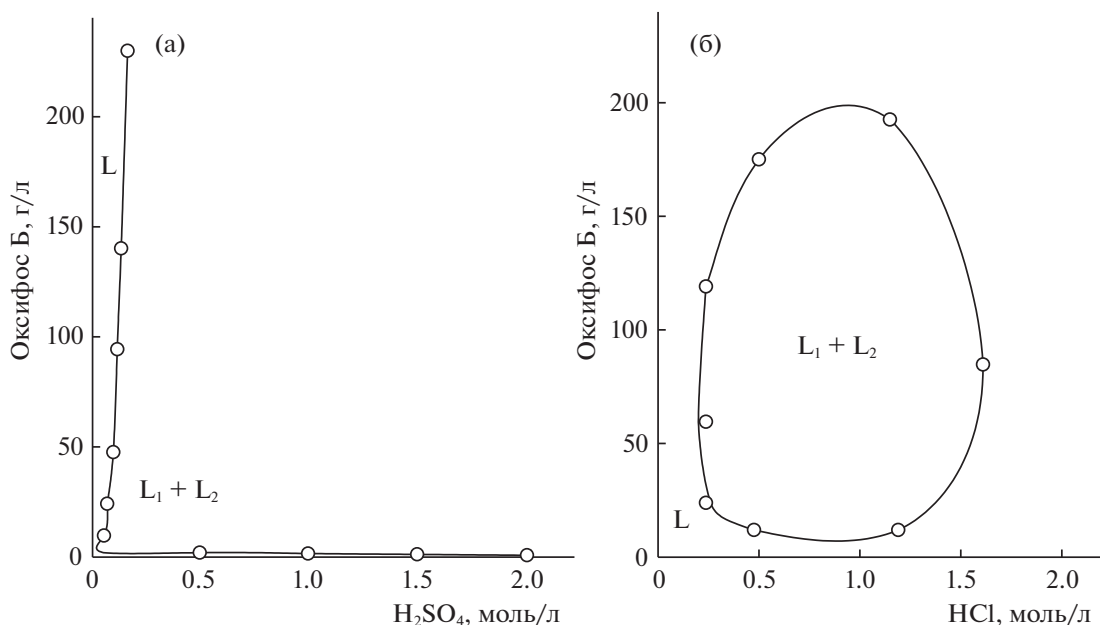


Рис. 1. Граница области расслаивания в системах: (а) H_2SO_4 —оксифос Б—вода, (б) HCl —оксифос Б—вода при 25°C .

В системе хлороводородная кислота—оксифос Б—вода область расслаивания существенно меньше по площади и имеет замкнутую бинадную кривую. Содержание оксифоса Б в расслаивающихся смесях изменяется от 5 до 200 г/л, хлороводородной кислоты — от 0.2 до 1.6 моль/л (рис. 1б).

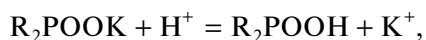
Таким образом, по усилению высаливающего действия в отношении оксифоса Б исследованные кислоты могут быть расположены в ряд:



Оценить различие в высаливающей способности серной, азотной и хлорной кислот невозможно без построения полной фазовой диаграммы соответствующей системы, что сопряжено с высокой ошибкой титрования вследствие вязкости растворов оксифоса Б с концентрацией более 500 г/л.

Введение неорганических кислот в растворы оксифоса Б приводит к протеканию ряда процессов, которые определяют процессы фазообразования в системах неорганическая кислота—оксифос Б—вода.

1. Взаимодействие фосфат-аниона оксифоса Б с протонами с образованием соответствующей алкилфосфорной кислоты:



где R_2POOK — оксифос Б.

Очевидно, что в присутствии значительного избытка неорганической кислоты диссоциация образующейся кислоты подавляется.

2. Протонирование оксиэтиленовых фрагментов оксифоса Б, вследствие чего мицеллы ПАВ приобретают частичный положительный заряд и могут рассматриваться как катионные ПАВ. Очевидно, что с ростом концентрации кислоты положительный заряд увеличивается.

3. Частичная дегидратация мицелл ПАВ вследствие гидратации ионов, образующихся при диссоциации кислоты, приводит к агрегации мицелл ПАВ и последующему расслоению.

Таким образом, оксифос Б в растворах, содержащих кислоты, может рассматриваться как катионный ПАВ. Высаливание катионных ПАВ неорганическими кислотами можно объяснить адсорбцией их анионов на поверхности мицелл, несущих избыточный положительный заряд [22]. Вследствие переноса воды с гидратной оболочкой аниона изменяется и гидратация мицелл ПАВ. Введение в растворы оксифоса Б кислот, содержащих слабогидратирующиеся анионы, например, нитрат- или перхлорат-ионы (табл. 2), приводит к частичной дегидратации мицелл ПАВ и высаливанию ПАВ, в то время как кислоты, содержащие анионы с высоким абсолютным значением энергии Гиббса гидратации, например, ортофосфорной кислоты, приводят к обводнению мицелл ПАВ и не влияют на растворимость ПАВ. Указанная закономерность подтверждается на практике — азотная и хлорная кислоты высаливают оксифос Б сильнее, чем фосфорная кислота.

Отдельно следует отметить хлороводородную кислоту. Абсолютное значение энергии гидратации хлорид-иона меньше, чем у сульфат-иона,

Таблица 2. Энергия гидратации (ΔG_{hyd}), количество молекул воды в гидратной оболочке (n) и ее ширина (Δr) для анионов [23]

Величина	PO_4^{3-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	ClO_4^- [24]
$-\Delta G_{\text{hyd}}$, кДж/моль	2765	1080	340	300	242
n	4.5	3.1	2.0	2.0	1.4
Δr , нм	0.054	0.043	0.043	0.044	0.019

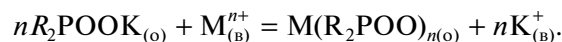
однако область расслаивания в системе с серной кислотой существенно больше, чем в системе с хлороводородной кислотой. Это может быть связано с тем, что высаливающая способность хлорид-ионов при температурах, близких к комнатным, практически не проявляется, что подтверждается рядом исследований [25].

Для осуществления экстракции выбрана система с серной кислотой, обладающая рядом преимуществ: высокая высаливающая способность кислоты, быстрое установление равновесия и образование прозрачных подвижных фаз. Экспериментально установлено, что при содержании оксифоса Б в системе 100 г/л объем экстракта составляет 2.0 мл (при общем объеме системы 20 мл) и незначительно уменьшается с ростом кислотности.

С целью определения экстракционной способности системы серная кислота–оксифос Б–вода исследовано распределение ряда ионов металлов. Как видно из рис. 2, экстракция всех изу-

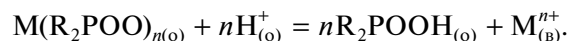
ченных металлов незначительная, степень извлечения уменьшается с ростом концентрации кислоты. Распределение галлия практически не зависит от содержания H_2SO_4 в экстракционной системе.

Оксифос Б в отсутствие неорганической кислоты или при ее низкой концентрации выступает катионообменным экстрагентом и концентрирует ионы металлов, вероятно, за счет образования малорастворимых в воде соединений с анионом оксифоса Б (R_2POOK):



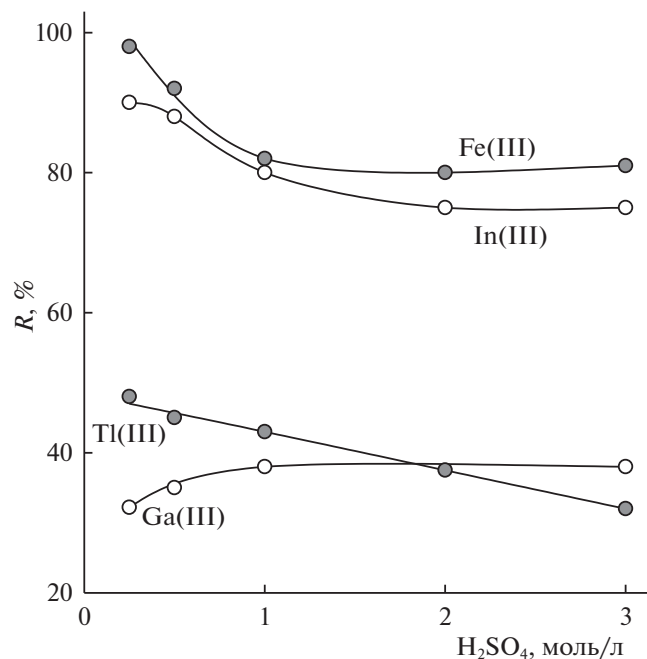
Экстракция образующихся соединений ионов металлов с оксифосом Б определяется их растворимостью, устойчивостью и гидрофильностью.

Увеличение концентрации неорганической кислоты приводит к росту конкуренции иона металла с ионом водорода за реагент, в результате чего степень извлечения ионов металлов уменьшается:



Оксифос Б способен концентрировать ионы металлов не только по катионообменному, но и по гидратно-сольватному механизму за счет протонирования атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов в сильнокислых средах, поэтому изучена возможность извлечения железа (III) и ионов металлов подгруппы галлия и в присутствии галогенид-ионов. В предыдущих исследованиях [25] установлено, что оксифос Б не высаливается галогенидами щелочных металлов в исследованном интервале их концентраций, поэтому вводимые соли оказывают влияние только на экстракцию ионов металлов, являясь источниками галогенид-ионов, а не на расслаивания в системе.

Установлено, что в интервале концентраций хлорида натрия от 0.0 до 1.6 моль/л кривые извлечения ионов железа, галлия и индия проходят через минимум. Однако все исследованные металлы извлекаются не количественно, максимальные степени извлечения для индия – 80%, железа (III) – 82%, галлия – 38% наблюдаются в отсутствие хлорида натрия. Экстракция таллия (III) с увеличением содержания хлорида натрия растет,

**Рис. 2.** Распределение ионов металлов в системе H_2SO_4 –оксифос Б–вода; $C(\text{оксифос Б}) = 100$ г/л, $C(\text{М}) = 0.01$ моль/л, $V_{\text{об}} = 20$ мл.

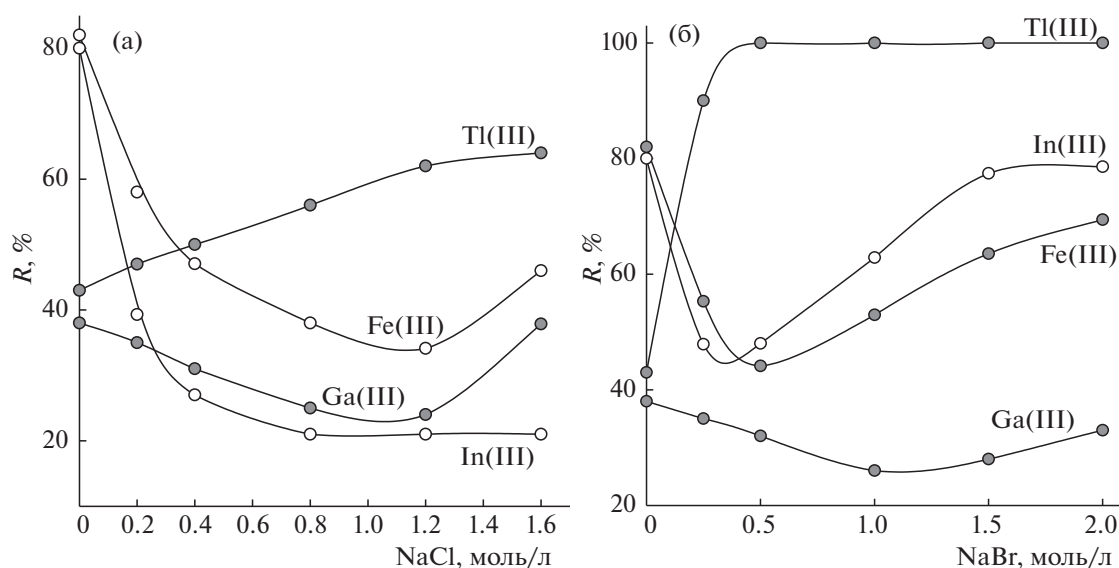
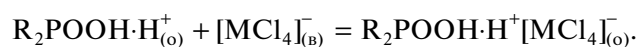
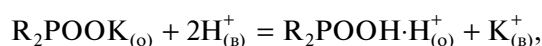


Рис. 3. Распределение ионов металлов в системе H_2SO_4 – оксифос Б – вода в зависимости от концентрации хлорида (а) и бромида (б) натрия; $C(\text{оксифос Б}) = 100 \text{ г/л}$, $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1.0 \text{ моль/л}$, $C(M) = 0.01 \text{ моль/л}$, $V_{\text{об}} = 20 \text{ мл}$.

достигая максимума (64%) при его концентрации в системе 1.6 моль/л.

Зависимости степени извлечения ионов индия, галлия, таллия (III) и железа (III) от концентрации бромида натрия (рис. 3) подобны рассмотренным выше для хлорида натрия. Кривые извлечения галлия и железа (III) проходят через минимум, максимальная степень извлечения указанных ионов наблюдается в отсутствие бромида натрия и иодида калия. Степень извлечения таллия (III) увеличивается с ростом концентрации бромида натрия. При содержании более 0.4 моль/л бромида натрия таллий (III) извлекается количественно. Кривая извлечения индия в присутствии бромида натрия проходит через минимум.

Аналогичный вид кривых извлечения в присутствии всех изученных галогенидов щелочных металлов свидетельствуют об аналогичном механизме экстракции указанных ионов. В кислых средах, вследствие протонирования атомов кислорода оксиэтиленовых фрагментов, оксифос Б способен концентрировать галогенидные ацидокомплексы ионов металлов по гидратно-сольватному механизму:



Минимум на кривых извлечения железа (III), галлия и индия (в случае экстракции в присутствии хлорида и бромида натрия) обуславливает смену механизма экстракции. При низком содержании галогенид-ионов ионы железа (III), галлия и индия извлекаются преимущественно по кати-

онообменному механизму, а восходящий участок кривой извлечения отвечает гидратно-сольватному механизму, реализация которого возможна только при содержании галогенид-ионов в растворе выше определенной концентрации, на величину которой оказывают влияние устойчивость соединений оксифоса Б с катионом металла, устойчивость соответствующего ацидокомплекса и энергия их гидратации.

Кривые извлечения таллия (III) не имеют минимума, вероятно, потому, что экстракция таллия (III) по гидратно-сольватному механизму возможна уже при минимальном содержании галогенид-ионов в системе. Возможность количественного извлечения таллия (III) в присутствии бромида натрия обусловлена большей устойчивостью тетрабромоталлат (III) ионов. Во всех трех экстракционных системах хуже всего извлекается галлий, что, вероятно, связано с низкой устойчивостью его галогенидных ацидокомплексов.

Таким образом, проведенные исследования показали, что расслаивание водных растворов оксифоса Б возможно при введении в его растворы серной, азотной, хлорной и хлороводородной кислот, причем в целом высаливающая способность кислот увеличивается с уменьшением абсолютного значения энергии Гиббса гидратации аниона кислоты. При этом низкая высаливающая способность хлороводородной кислоты связана со слабым высаливающим действием хлорид-иона при комнатной температуре.

Исследование распределения ионов металлов в системе оксифос Б – серная кислота – вода показало, что оксифос Б может выступать катионообменным реагентом при низкой кислотности и из-

влекать ионы металлов по гидратно-сольватному механизму из кислых растворов в присутствии га-логенид-ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rasheed T., Shafi S., Bilal M. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 318. P. 113960.
2. *Rim S.A., Amine D.M., Nasr-Eddine B., Canselier J.P.* // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 167. P. 896.
3. *Seebunrueng K., Santaladchaiyakit Y., Srijaranai S.* // Anal. and Bioanal. Chem. 2012. V. 404. P. 1539.
4. *Hryniewicka M., Starczewska B., Syperek I.* // J. Mol. Liq. 2013. V. 187. P. 320.
5. *Bera M.B., Panesar P.S., Singh B.* // Bioprocess and Biosystems Engineering. 2008. V. 31. P. 379.
6. *Storm S., Aschenbrenner D., Smirnova I.* // Separation and Purification Technology. 2014. V. 123. P. 23.
7. *Hryniewicka M., Starczewska B.* // J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2015. V. 106. P. 129.
8. *Tagashira S., Ichimaru T., Nozaki K., Murakami Y.* // Solvent Extraction Research and Development. 2013. V. 30. P. 39.
9. *Jia G., Li L., Qiu J. et al.* // Spectrochimica Acta. Part A. 2007. V. 67. P. 460.
10. *Ruiz F.J., Rubio S., Perez-Bendito D.* // Journal of Chromatography. A. 2004. V. 1030. P. 109.
11. *Zhang J., Wang Y., Peng Q.* // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2013. V. 21. P. 31.
12. *Weschayanwiwat P., Kunanipa O., Scamehorn J.F.* // Chemosphere. 2008. V. 72. P. 1043.
13. *Han Q., Huo Y., Yang L. et al.* // Molecules. 2018. V. 23. № 10. P. 2597.
14. *Krishna S.D., Meeravali N.N., Kumar J.S.* // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2020. V. 100. № 10. P. 1079.
15. *Yang X., Zhang Sh., Yu W. et al.* // Talanta. 2014. V. 124. P. 1.
16. *Gong A., Zhua X.* // Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 374. P. 70.
17. *Денисова С.А., Останина Н.Н., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2013. Т. 21. № 5. С. 475.
18. *Кудряшова О.С., Мохнаткина Н.Н., Леснов А.Е., Денисова С.А.* // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 10. С. 1712.
19. *Елохов А.М., Леснов А.Е., Кудряшова О.С.* // Журн. общ. химии. 2015. Т. 85. № 11. С. 1918.
20. *Ulloa G., Coutens C., Sánchez M. et al.* // J. Chem. Thermodynamics. 2012. V. 47. P. 62.
21. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
22. *Исаева Ю.И., Елохов А.М., Денисова С.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 220.
23. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 18. P. 2995.
24. *Межов Э.А., Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л.* // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 1. С. 9.
25. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е.* // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.