

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
РАСТВОРОВ

УДК 544.353.21

СОСТАВ ГИДРОСОЛЬВАТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ  
В СИСТЕМЕ  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--D2ЭГФoK}$

© 2020 г. В. В. Туманов<sup>а,\*</sup>, П. А. Стороженко<sup>а</sup>, И. В. Столярова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,  
105118, Москва, Россия

\*e-mail: neijivlad@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2019 г.

После доработки 16.09.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Исследованы роль воды при экстракции азотной кислоты в системе  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--D2ЭГФoK}$  (PC88-A, P507, Ionquest 801) и состав образующихся гидросольватов для дальнейшего использования полученных данных в моделировании промышленных экстракционных процессах. Рассчитаны зависимости растворимости воды в экстрагенте от ее активности в водной фазе, содержание растворенной и гидратной воды в органической фазе при разных концентрациях азотной кислоты в равновесной водной фазе, получены ИК-спектры экстрактов. Рассчитаны составы гидросольватов в системе  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--D2ЭГФoK}$ . Выявлено, что вода участвует в экстракции азотной кислоты, однако ее участие в области высоких концентраций незначительно. Определены составы гидросольватов:  $(\text{HL})_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (<5 М азотной кислоты в водной фазе) и  $\text{HL} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$  (>5 М азотной кислоты в водной фазе).

*Ключевые слова:* активность воды, азотная кислота, гидросольваты, жидкостная экстракция

DOI: 10.31857/S0044453720060291

Последние десятилетия активно ведутся исследования в области экстракционных процессов. Одним из наиболее широко используемых классов органических веществ, применяемых в экстракции являются фосфорорганические соединения, широко используемые не только в лабораторной практике но и в промышленных экстракционных процессах.

Экстракционные процессы сильно зависят от технологических условий, среды, а так же имеют сложные физико-химические механизмы, в связи с чем возникает необходимость изучения процессов, происходящих в экстракционных системах.

Одним из таких неизбежных побочных процессов является соэкстракция как примесных компонентов, так и составляющих водной фазы (минеральные кислоты, вода, образование третьей фазы) и т.д. [1–9]. Крайне важно понимать процессы, проходящие в процессе экстракции (комплексобразование, димеризация экстрагента, сольватация и т.д.).

В работах [10–12] рассматривался процесс экстракции азотной кислоты трибутилфосфатом. Азотная кислота в органической фазе может находиться в сольватах состава  $(\text{HNO}_3)_x(\text{TBP})_y$  в соотношениях 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1 и 2 : 1, из чего следует, что азотная кислота эффективно экстрагируется в органическую фазу, но вместе с тем в работе [12] указывается, что в области низких концентраций азотной кислоты характерен состав сольвата 1 : 1, в области средних и высоких 2 : 1, а азотная кислота

образует линейный димер, который крайней связью Н–О связан с фосфорильной группой Р=О.

В работе [13] исследовалась экстракция азотной кислоты октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбомилметилфосфин оксидом (CMPO). Описаны образующиеся комплексы в системе  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O--CMPO}$ :  $(\text{HNO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{CMPO})_2$ ,  $(\text{HNO}_3)(\text{CMPO})$ ,  $(\text{HNO}_3)(\text{CMPO})_2$ ,  $(\text{HNO}_3)(\text{CMPO})_3$ .

Так же рассмотрена экстракция азотной кислоты ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (D2ЭГФК) [14]. Описаны сольваты состава  $(\text{HA})_2 : (\text{HNO}_3) = 1 : 2$ , а так же составы гидросольватов  $(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HNO}_3)$  и  $(\text{HA})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HNO}_3)_2$ .

Однако, в литературе нет данных по экстракции азотной кислоты ди-2-этилгексилфосфонозой кислотой (D2ЭГФoK, ЕНЕНРА, РС-88А и т.д.), которая широко используется в экстракционных процессах. Имеются лишь данные о том, что азотная кислота участвует в процессе экстракции редкоземельных металлов [15].

Целью работы было исследование экстракции азотной кислоты ди-2-этилгексилфосфонозой кислотой для определения роли воды и азотной кислоты в процессах димеризации ФoK, и об участии воды в процессах комплексобразования, протекающих в органической фазе.

**Таблица 1.** Зависимость содержания воды в органической фазе от ее активности в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{ЭГФoK}-\text{LiCl}$ 

$C_{\text{LiCl}}$ , моль/л	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ , моль/л	$a_{\text{H}_2\text{O}}$
0	0.5514	1.000
1	0.7773	0.964
2	0.7044	0.921
3	0.6323	0.870
4	0.5691	0.812
5	0.5271	0.747
6	0.4410	0.679
7	0.3788	0.610
8	0.3272	0.540

Обозначения:  $C_{\text{LiCl}}$  – концентрация хлорида лития,  $C_{\text{H}_2\text{O}}$  – содержание воды в органической фазе,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  – активность воды в водной фазе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе исследований использовали азотную кислоту ( $\text{HNO}_3$ ) марки “ос. ч.” 18-4 (ГОСТ 11125-84), ди-2-этилгексилфосфоновая кислота техн. (Daiha-chi Chemical Industry Co. Ltd., Japan), гидроксид калия (KOH) марки “х. ч.” (ГОСТ 24363-80), бензол марки ЧДА (ГОСТ 5955-75). Анализ экстрактов проводили в ГНИИХТЭОС: содержание воды определяли методом Фишера на приборе Metrohm Titrino Coulometer 831 KF (Metrohm, Швейцария), содержание лития в водной фазе до и после экстракции определяли на приборе ICP-MS Agilent 7900, ИК-спектры  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$  сняты до и после экстракции на ИК-спектрометре Nikolet 380 в Центре коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Эквивалентные количества водной и органической фаз контактировали до установления равновесия в системе (5 мин). По завершению разделения фаз проводили анализ экстрактов.

Данные по экстракции азотной кислоты и составе сольватов  $\text{D}_2\text{ЭГФК}$  и  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$  были взяты из работ [14] и [16] соответственно и были проверены контрольными опытами.

Зависимость содержания воды в органической фазе от ее активности в водной фазе в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{ЭГФoK}-\text{LiCl}$  определяли в равновесных условиях [5, 14, 17]. Содержание воды в органической фазе определяли методом Фишера. Степень извлечения лития в органическую фазу определяли путем анализа концентрации лития в исходном растворе и в водной фазе после экстракции.

В то же время проводили определение содержания воды в экстрактах в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{ЭГФoK}-\text{HNO}_3$  при различной концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе. Расчеты констант взаимодействия рассчитывали на основании характеристических уравнений, как описано в работах [18, 19], используя данные работ [20–22] об активности воды в растворах хлорида лития и азотной кислоты.

ИК-спектры  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$  сняты до и после экстракции для определения возможного механизма и участия воды в процессе экстракции по изменению спектра экстрактов с увеличением концентрации азотной кислоты. Данные для интерпретации спектров были взяты из работы [23].

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее нами было обнаружено, что  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$  лучше экстрагирует азотную кислоту по сравнению с  $\text{D}_2\text{ЭГФК}$  [16]. Это может быть связано с различием в строении молекул  $\text{D}_2\text{ЭГФК}$  и  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$ , и большей активностью фосфорильной группы  $-\text{P}=\text{O}$  [15, 23]. Так же определены составы сольватов и электропроводность экстрактов.

Из экспериментальных данных по экстракции в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{ЭГФoK}-\text{LiCl}$  и данных об активности воды в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$  из работы [18], найдено количество воды, которое переходит в органическую фазу, в зависимости от ее активности в водной фазе. Полученные данные представлены в табл. 1. В процессе контакта фаз хлорид лития не экстрагировался в  $\text{D}_2\text{ЭГФoK}$ .

Основываясь на полученных данных, данных об активности воды в растворах азотной кислоты [20–22], а так же методиках описанных в работах [18–21] была рассчитана зависимость растворимости воды в органической фазе от ее активности в водной фазе в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{ЭГФoK}-\text{HNO}_3$  (рис. 1). Используя полученные данные о содержании воды и кислоты в органической фазе, а так же, используя данные об активности воды и методики из работ описанных выше, были определены зависимости концентрации общей и растворенной воды в органической фазе от содержания азотной кислоты в равновесной водной фазе (рис. 2), а также гидратной воды в органической фазе от содержания в ней азотной кислоты (рис. 3).

На рис. 2 и 3 видно, что графики имеют заметный перегиб в точке содержания азотной кислоты в органической фазе порядка 1.4 М. Так же наблюдается перегиб в области 0.7 М азотной кислоты в органической фазе.

При концентрации азотной кислоты в органической фазе 0–1.4 М виден перегиб в точке, соответствующей концентрации 0.7 М, что говорит о том, что димер экстрагента  $(\text{HA})_2$  диссоциирует на мономер  $\text{HA}$ , так как характер зависимости говорит о росте концентрации свободного экстрагента [15, 24], о существовании димера и его диссоциации с ростом кислотности раствора говорится в работе [15], однако можно видеть, что среднее значение тангенса угла наклона сохраняется в районе 0.5, что говорит о том, что азотная кислота находится в гидросольвате с водой в соотношении  $\text{HNO}_{3(\text{o})} : \text{H}_2\text{O}_{(\text{o})} = 2 : 1$ , отсюда следует, что состав гидросольвата можно представить в виде  $2(\text{HL})_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В дальнейшем соотно-

шение содержания азотной кислоты и экстрагента при средних 0.4–1.0 М ( $\cong 5$ –6.2 М в водной фазе) и высоких 1.0–3.4 М концентрациях азотной кислоты в органической фазе (6.2–14.9 М в водной фазе) меняется на  $(\text{HL})_{2(\text{o})} : \text{HNO}_{3(\text{o})} = 1 : 2$  либо в случае сольвата, образованного мономером  $\text{HL}_{(\text{o})} : \text{HNO}_{3(\text{o})} = 1 : 1$ . Первый перегиб можно объяснить увеличивающейся экстракцией азотной кислоты, и, как следствие, гидратной воды, а так же диссоциацией димера, о возможности которой говорится в работе китайских коллег. В области средних концентраций состав гидросольвата имеет вид  $(\text{HL})_2 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

При концентрации азотной кислоты в органической фазе выше 1.4 М ( $\sim 8.0$  М в водной фазе) состав гидросольвата меняется. Тангенс угла наклона прямой равен  $0.15 \approx 0.2$ , что говорит о незначительном участии гидратной воды в дальнейшем образовании сольватов и гидросольватов, так как исходя из полученной зависимости состав сольвата имеет вид  $5\text{HL} \cdot 5\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или же  $\text{HL} \cdot \text{HNO}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ , что в свою очередь говорит о нахождении в органической фазе как растворенной, так и гидратной воды. Такое значительное содержание азотной кислоты наряду с малым содержанием гидратной воды можно объяснить фактом образования цепных димеров азотной кислоты, которые связаны с фосфорильной группой  $\text{P}=\text{O}$  в молекуле экстрагента, вода же может присоединяться к ассиметрично стоящей связи  $\text{N}=\text{O}$  во внутренней сфере димера  $(\text{HNO}_3)_2$  [23].

Для исследования взаимодействия азотной кислоты с Д2ЭГФoК в органической фазе проведено ИК-спектроскопическое исследование органической фазы после экстракции азотной кислоты, чистого экстрагента и экстрагента после контакта с водой. Концентрация азотной кислоты в исследуемых образцах составила 0.4–2.5 моль/л. ИК-спектры Д2ЭГФoК до и после контакта с водой и водными растворами азотной кислоты представлены на рис. 4–9.

Основываясь на литературных данных о ИК-спектрах ТБФ с азотной кислотой [12], а так же работах [23–25], где снимали ИК-спектр фосфорорганических соединений было установлено, что пик при  $727 \text{ см}^{-1}$  относится к маятниковым колебаниям  $\text{CH}_2$ -групп, полоса в области  $980$ – $780 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям  $\text{C}-\text{C}$  связи. На ИК-спектре присутствуют деформационные колебания метильной группы  $-\text{CH}_3$ : пик при  $1380 \text{ см}^{-1}$  соответствует симметричному колебанию, пик при  $1463 \text{ см}^{-1}$  – ассиметричному. Валентные колебания метильной группы  $-\text{CH}_3$  соответствует пику при  $2965 \text{ см}^{-1}$ .

Сопоставляя спектры Д2ЭГФoК до и после контакта с водой, обнаружено, что два пика деформационного колебания поглощенной воды при  $1464$  и  $1686 \text{ см}^{-1}$ , в исходном экстрагенте от-

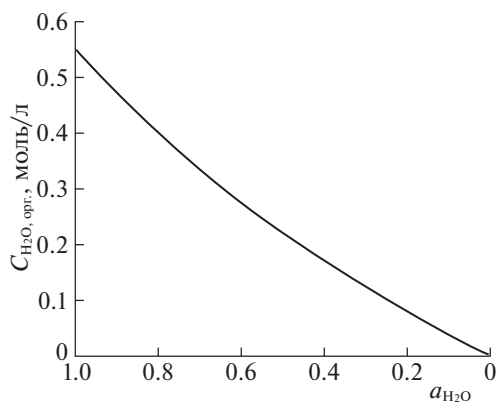


Рис. 1. Растворимость воды в Д2ЭГФoК в зависимости от ее активности в водной фазе в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –Д2ЭГФoК– $\text{HNO}_3$ .

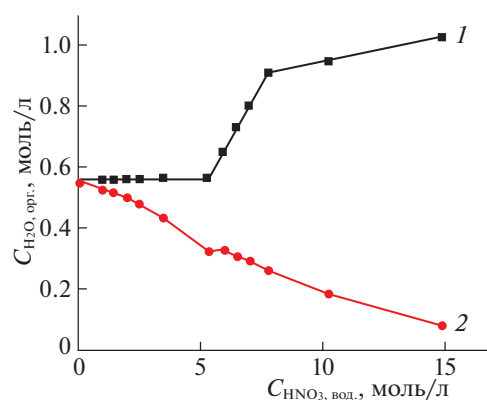


Рис. 2. Зависимость концентрации общей (1) и растворенной (2) воды в органической фазе от концентрации азотной кислоты в равновесной водной фазе в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –Д2ЭГФoК– $\text{HNO}_3$ .

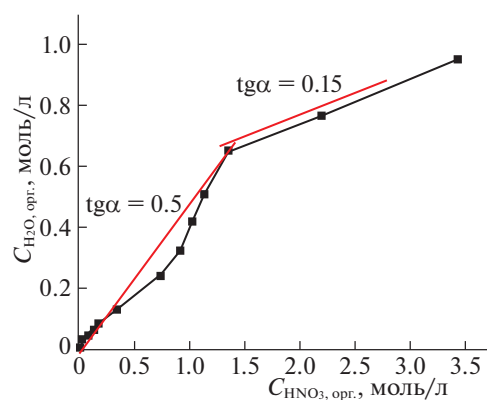


Рис. 3. Зависимость концентрации гидратной воды в органической фазе от концентрации азотной кислоты в органической фазе в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –Д2ЭГФoК– $\text{HNO}_3$ .

сутствуют валентные колебания воды в диапазоне  $2918$ – $2960 \text{ см}^{-1}$ , это означает, что в исходном экстрагенте содержится растворенная вода.

Полоса поглощения при  $1196 \text{ см}^{-1}$  соответствует колебанию фосфорильной группы  $\text{P}=\text{O}$ , полоса при  $1035 \text{ см}^{-1}$  – колебанием одинарной связи

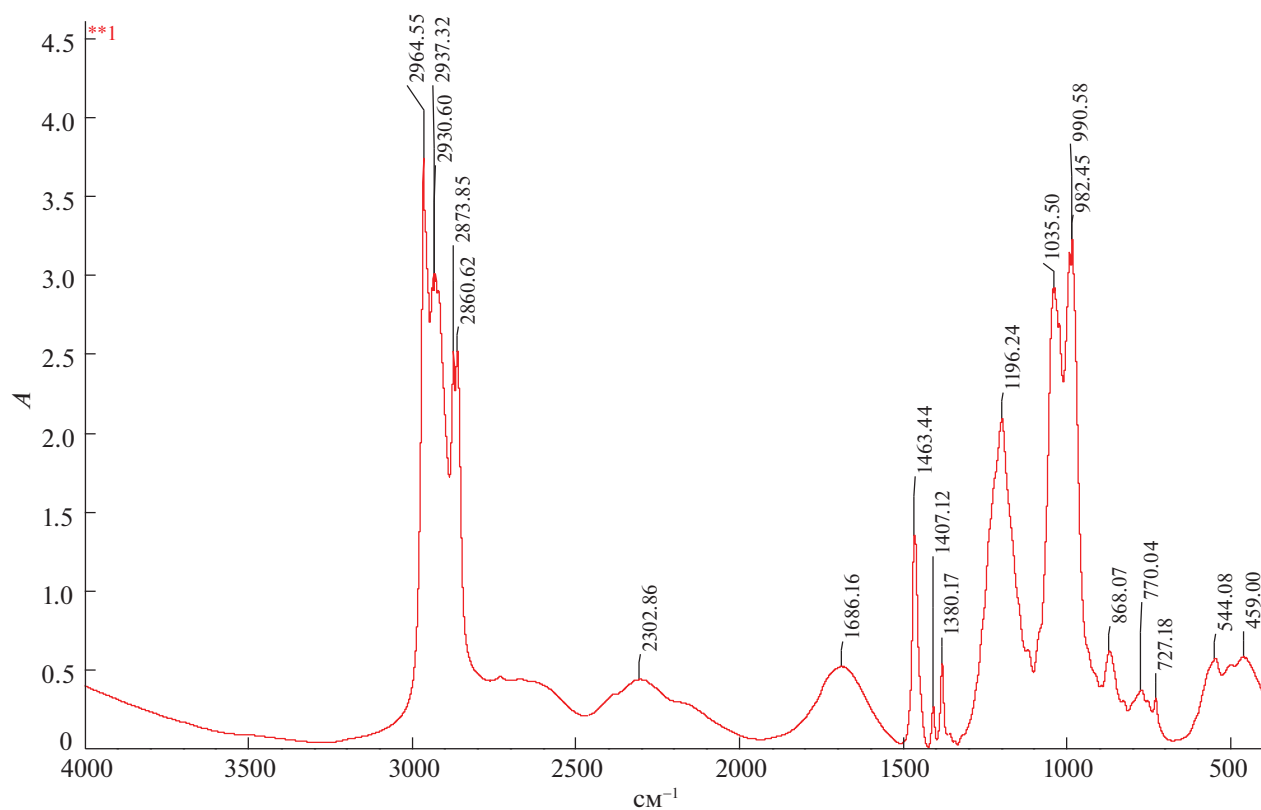


Рис. 4. ИК-спектр чистой Д2ЭГФок.

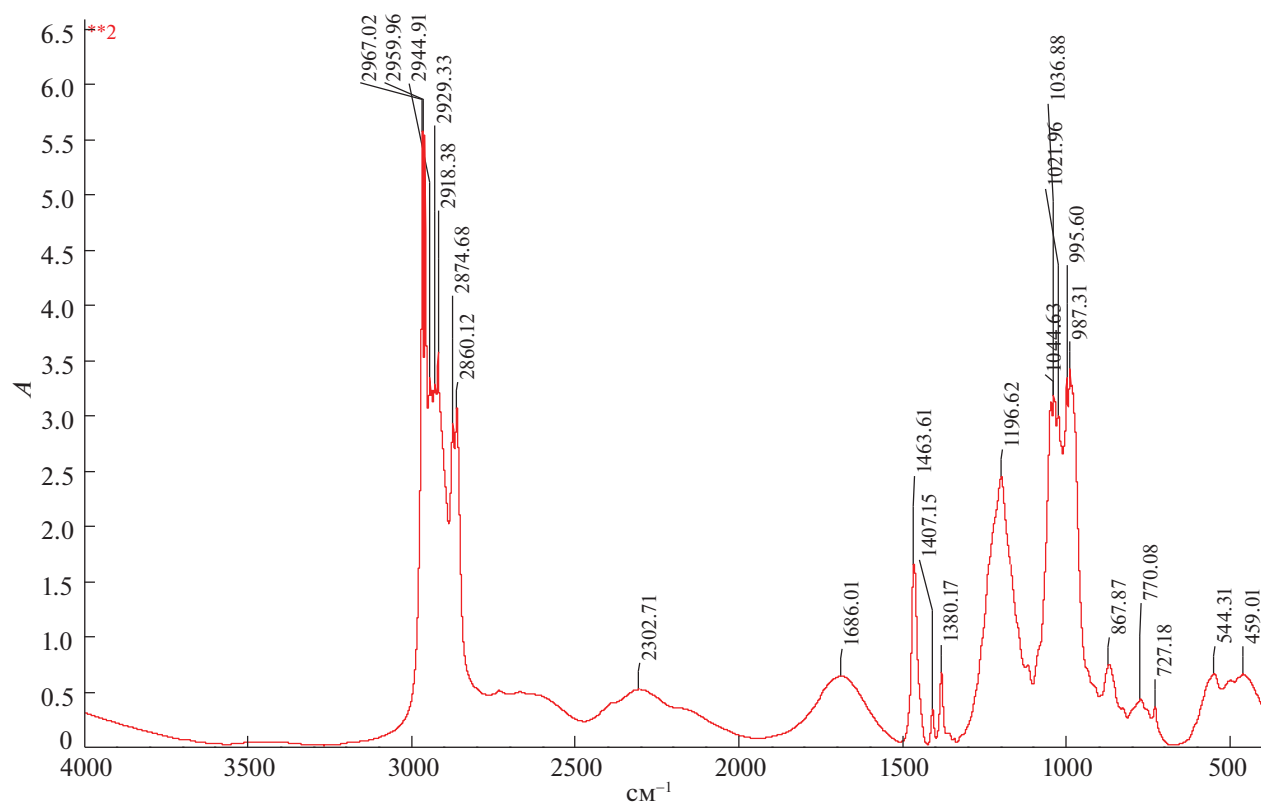


Рис. 5. ИК-спектр Д2ЭГФок после контакта с водой.

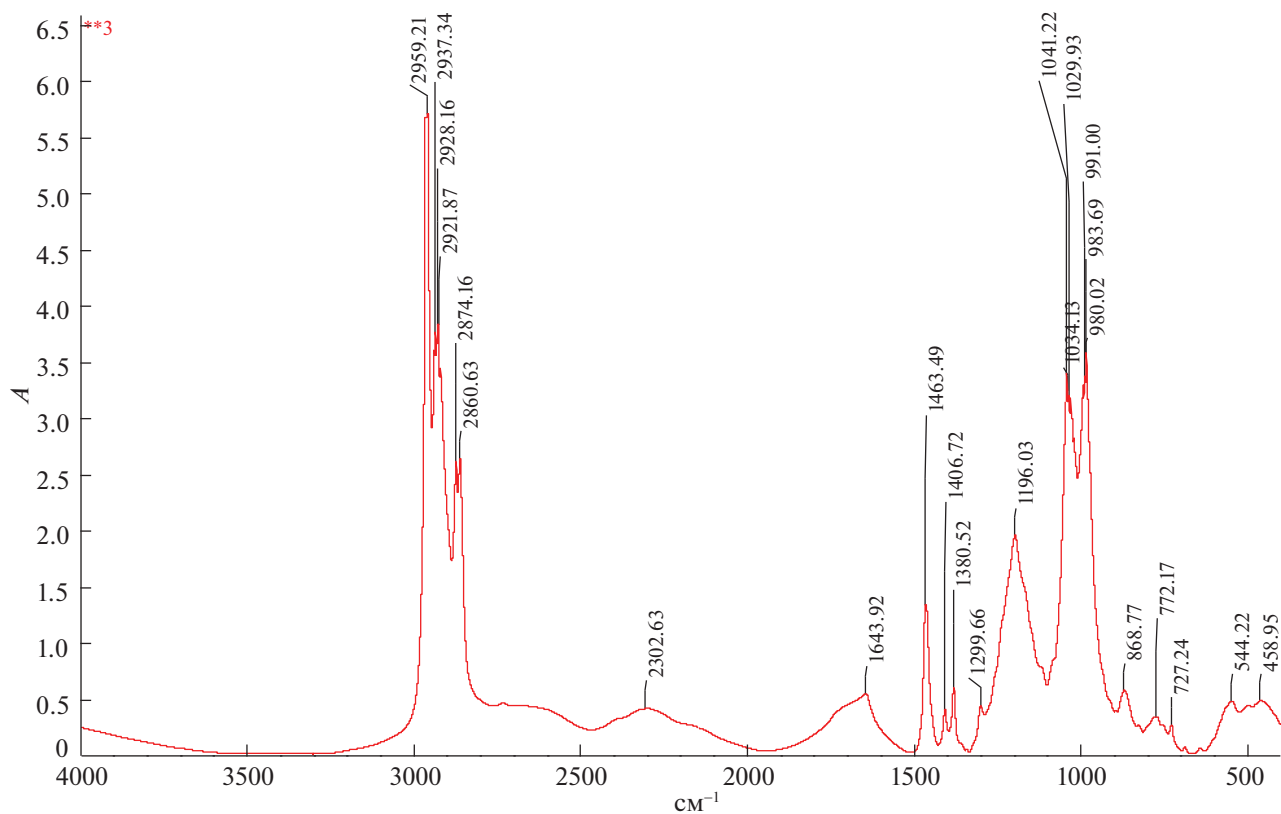


Рис. 6. ИК-спектр системы Д2ЭГФoК–H<sub>2</sub>O–HNO<sub>3</sub> (Д2ЭГФoК, HNO<sub>3</sub> – 0.4 моль/л).

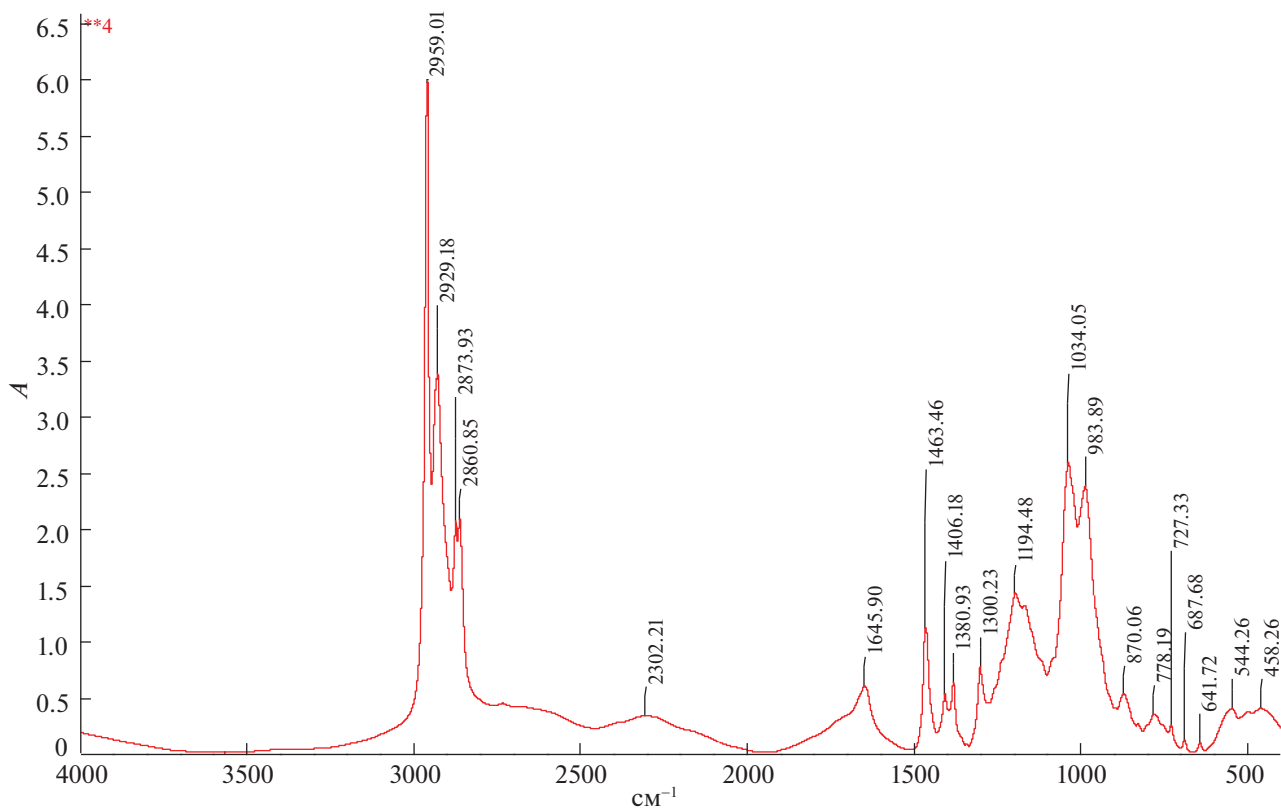


Рис. 7. ИК-спектр системы Д2ЭГФoК–H<sub>2</sub>O–HNO<sub>3</sub> (Д2ЭГФoК, HNO<sub>3</sub> – 0.6 моль/л).

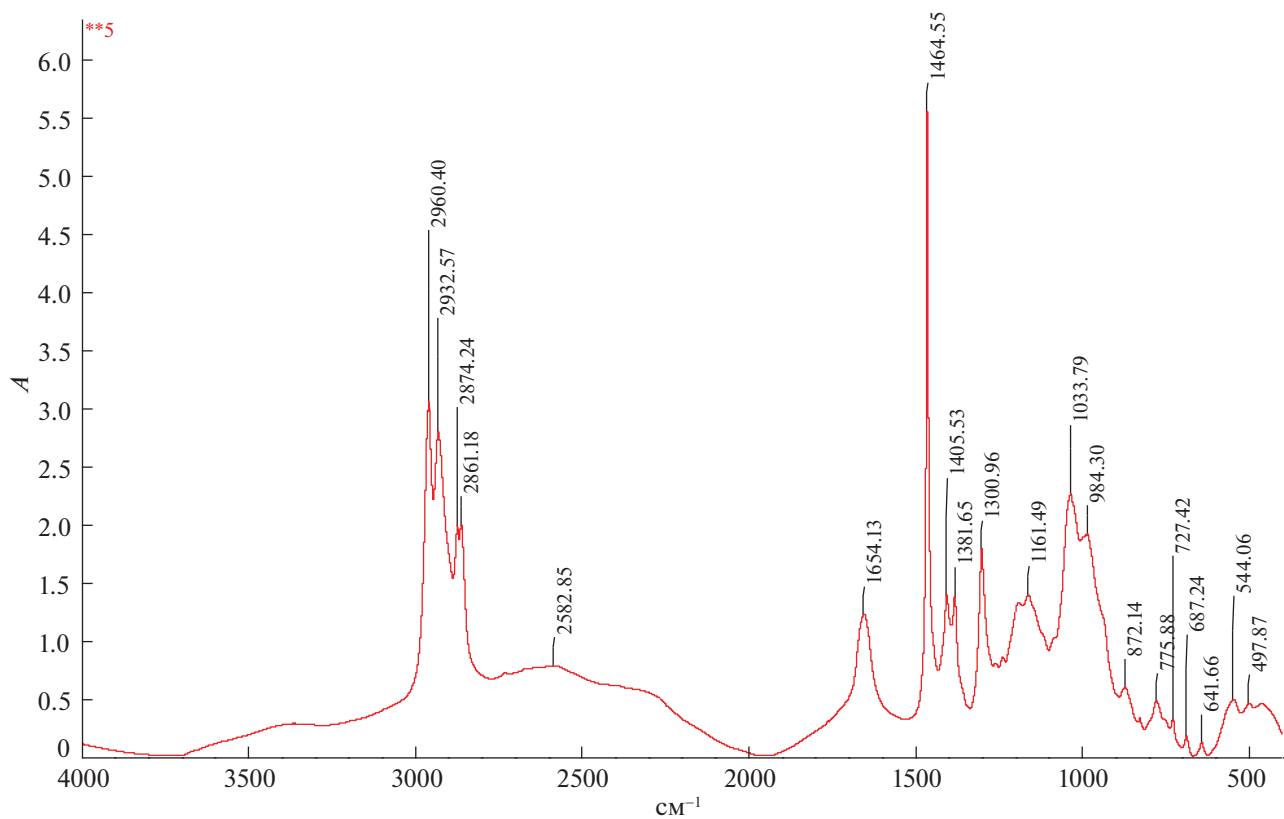


Рис. 8. ИК-спектр системы Д2ЭГФоК–Н<sub>2</sub>О–ННО<sub>3</sub> (Д2ЭГФоК, ННО<sub>3</sub> – 1.7 моль/л).

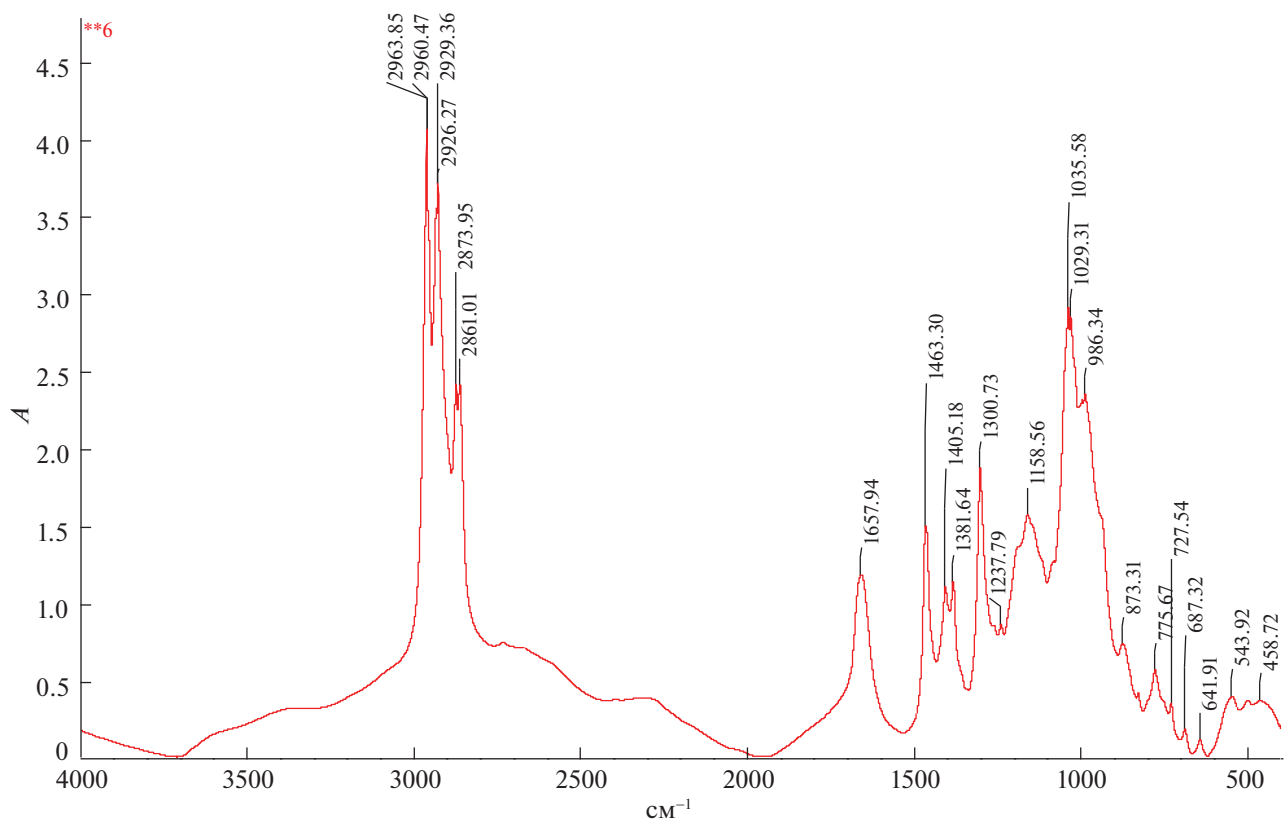


Рис. 9. ИК-спектр системы Д2ЭГФоК–Н<sub>2</sub>О–ННО<sub>3</sub> (Д2ЭГФоК, ННО<sub>3</sub> – 2.5 моль/л).

P—O—C, а поглощение в области 1035–868 см<sup>-1</sup> относится к группе P—OH. Полоса поглощения при 1300 см<sup>-1</sup> относится к экстрагированной азотной кислоте, а также полоса при ~1650 см<sup>-1</sup>, но здесь также присутствует пик поглощенной воды — происходит наложение пиков.

При увеличении концентрации азотной кислоты в Д2ЭГФoК наблюдается смещение пика P=O в область более низких частот. Смещение пика наблюдается при концентрации азотной кислоты в органической фазе примерно равной концентрации димера Д2ЭГФoК [(HL)<sub>2(o)</sub> : HNO<sub>3</sub>]<sub>(o)</sub> = 1 : 1. Данный факт подтверждает выдвинутые предположения, азотная кислота присоединяется непосредственно к фосфорильной группе либо через молекулу воды. Смещение наблюдается также в области поглощенной воды, что указывает на участие молекул воды в механизме экстракции азотной кислоты. Смещения на 4–5 см<sup>-1</sup> в области P—O—C- и P—OH-групп указывает, что их влияние на экстракционную способность незначительно.

Таким образом, установлено, что Д2ЭГФoК эффективно экстрагирует азотную кислоту. Определено содержание воды в экстрактах, рассчитано содержание гидратной и растворенной воды в органической фазе, выдвинуты предположения о составе гидросольватов в органической фазе. При низких концентрациях азотной кислоты в равновесной водной фазе (до 5 моль/л) гидросольваты имеют состав (HL)<sub>2</sub> · 2HNO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, при более высоких концентрациях (выше 5 моль/л) HL · HNO<sub>3</sub> · 0.2H<sub>2</sub>O (5HL · 5HNO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O), что указывает на незначительное участие воды в образовании сольватов в области высоких концентраций азотной кислоты в органической фазе.

Данный факт можно объяснить с точки зрения образования водородных связей между молекулами экстрагента (по причине меньшего смещения электронной плотности к кислороду в связях P—O—C и, следовательно, усилению сольватобразующей связи P=O), кислоты (а также образования ее димеров, присоединяющихся к связи P=O) и воды.

Получены ИК-спектры экстрактов азотной кислоты различной концентрации. Обнаружено, что экстрагируется не только азотная кислота, но так же и вода. Образование сольватов в области низких концентраций азотной кислоты идет с участием экстрагированной (гидратной) воды, участие которой в сольватобразовании в области высоких концентраций азотной кислоты незначительно.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анпилогова Г.Р., Баева Л.А., Нугуманов Р.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1065. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080020>
2. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. и др. // Там же. 2018. Т. 63. № 3. С. 382. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18030200>
3. Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. // Там же. 2017. Т. 62. № 3. С. 375. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030163>
4. Борисова Н.Е., Сафиулина А.М., Книжников В.А. // Там же. 2017. Т. 62. № 2. С. 254. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17020039>
5. Костикова Г.В., Кутенова О.А., Резник А.М. // Там же. 2018. Т. 63. № 2. С. 265. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18020216>
6. Ying D., Riwen L., Zhirong L. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 318. № 3. P. 2079. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6292-4>
7. Yaoyang L., Yang G., Zheng W. et al. // Ibid. 2018. V. 318. № 3. P. 2087. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6261-y>
8. Rama Swami K., Venkatesan K.A., Antony M.P. // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. V. 53. № 40. P. 13490. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02396>
9. Xu D., Shah Z., Cui Y. et al. // Hydrometallurgy. 2018. V. 180. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.07.005>
10. McLachlan F., Greenough K., Geist A. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2016. V. 34. № 4. P. 334. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1156414>
11. Brown J., Carrott M.J., Fox O.D. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2010. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/9/1/012075>
12. Ferraro J., Borkowski M., Chiarizia R. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. V. 19. № 6. P. 334. <https://doi.org/10.1081/sei-100107614>
13. Belair S., Labet A., Marie C. et al. // Ibid. 2005. V. 23. № 4. P. 481. <https://doi.org/10.1081/SEI-200068435>
14. Михайличенко А.И., Волченкова Н.Г. // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 12. С. 3369.
15. Zhang J., Zhao B., Schreiner B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer International Publ., 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>
16. Салаватов Н.А., Туманов В.В., Михайличенко А.И. // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 3.
17. Демин С.В., Шокурова Н.А., Демина Л.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1065. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080020>
18. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions: Second Revised Edition. Dover Publications, Inc., 2012.
19. Розен А.М., Сабаев И.Я., Шокин И.Н. // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. С. 1455.
20. Robinson R.A. // Trans. Faraday Soc. 1945. V. 41. № 0. P. 756. <https://doi.org/10.1039/tf9454100756>
21. Davis W., de Bruin H.J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. № 6. P. 1069. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(64\)80268-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(64)80268-2)
22. Ochkin A.V., Merkushevskii A.O., Nekhaevskii S.Yu. et al. // Radiochemistry. 2018. V. 60. № 5. P. 534. <https://doi.org/10.1134/S1066362218050107>
23. Passimourt N., Potin P. Pat. US № 4812297A. 1988. Atochem, Puteaux, France.
24. Kahler E.J. Pat. US № 2925320A. 1956. Pennwalt Corp.
25. Jaeger R.De., Gleria M. Phosphazenes: A Worldwide Insight. New York: Nova Science Publ., 2011. V. 2. P. 1047.