

**РАСТВОРИМОСТЬ И ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМАХ  
БИС(АЛКИЛПОЛИОКСИЭТИЛЕН)ФОСФАТ КАЛИЯ (ИЛИ ХЛОРИД  
АЛКИЛБЕНЗИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ)—ТИОЦИАНАТ КАЛИЯ  
(ИЛИ АММОНИЯ)—ВОДА ПРИ 25°C**

© 2019 г. С. А. Денисова<sup>1</sup>, О. С. Кудряшова<sup>2</sup>, А. М. Елохов<sup>1,2,\*</sup>, А. Е. Леснов<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, 614990 Россия

<sup>2</sup>Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета, ул. Генкеля, 4, Пермь, 614990 Россия

<sup>3</sup>Институт технической химии УрО РАН, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия

<sup>4</sup>Пермский государственный аграрно-технологический университет им. Д.Н. Прянишникова, ул. Петропавловская, 23, Пермь, 614099 Россия

\*E-mail: elhalex@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2018 г.

После доработки 22.11.2018 г.

Принята к публикации 27.12.2018 г.

Изотермическим методом сечений исследована растворимость в псевдотрехкомпонентных водных системах на основе бис(алкилполиоксиэтилен)фосфата калия (оксифоса Б) или хлорида алкилбензилдиметиламмония (катамина АБ) и тиоцианатов калия или аммония в качестве высаливателя. Установлено, что тиоцианаты обладают высокой высаливающей способностью в отношении катамина АБ и значительно меньшей – в отношении оксифоса Б. Изучены закономерности извлечения ионов железа(III), меди(II), кобальта(II), цинка и кадмия в системе тиоцианат калия–катамин АБ–вода в присутствии серной кислоты. Показана возможность группового концентрирования указанных металлов по анионообменному механизму при содержании серной кислоты в системе >0.75 моль/л.

**Ключевые слова:** ионные ПАВ, высаливание, расслаивающиеся системы, тиоцианатные ацидокомплексы металлов, жидкостная экстракция

**DOI:** 10.1134/S0044457X19060060

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкостная экстракция является эффективным методом концентрирования веществ различной природы и разделения сложных смесей. В последнее время наблюдается переход к экстракционным системам нового типа, где в качестве экстрагента используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и водорастворимые полимеры [1–3]. Подобные системы не требуют использования пожаро- и взрывоопасных органических растворителей, методики легко поддаются автоматизации [4, 5] или сочетаются с последующим спектрофотометрическим [6, 7], атомно-эмиссионным [8, 9], атомно-абсорбционным [10, 11] или хроматографическим [12, 13] определением анализируемого вещества.

Одним из наиболее эффективных способов концентрирования ионов металлов в подобных системах является экстракция тиоцианатных ацидокомплексов полиэтиленгликолями [14–16] или поверхностно-активными веществами в присутствии высаливателя. Наиболее подробно исследовано

распределение тиоцианатных комплексов техническими ПАВ: моноалкилполиэтиленгликолями (синтанолами,  $C_nH_{2n-1}O(C_2H_4O)_mH$ ) в присутствии тиоцианата калия или аммония [17, 18], бис(алкилполиоксиэтилен)фосфатом калия (оксифос Б,  $[C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_6]_2POOK$ ,  $n = 8–10$ ) в присутствии сульфата аммония [19] и хлоридом алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ,  $[C_nH_{2n+1}N^+(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl^-$ ,  $n = 10–18$ ) в присутствии хлорида калия [20] или натрия [21]. Использование в качестве высаливателя тиоцианата щелочного металла или аммония позволяет сократить количество используемых реагентов для экстракции, поэтому цель настоящей работы – изучение растворимости в системах тиоцианат калия (или аммония)–ПАВ–вода и оценка их экстракционной возможности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиэтилированный анионный ПАВ – бис(алкилполиоксиэти-

лен)фосфат калия (оксифос Б, ТУ 2484-344-05763441-2001, содержание основного вещества 98%), хлорид алкилбензилдиметиламмония (катамин АБ, ТУ 9392-003-48482528-99, водный раствор с содержанием основного вещества 49–51%), тиоцианат аммония и калия, серную кислоту квалификации “ч. д. а.”, сульфаты цинка, железа(III), кадмия, кобальта(II), меди(II) квалификации “х. ч.”.

Границу области расслаивания определяли изотермическим титрованием. Смесь ПАВ и соли в определенном соотношении титровали дистиллированной водой до гомогенного состояния при 25°C. Положение предельной ноды монотектического равновесия определяли методом сечений. Герметично закрытые пробирки со смесями выдерживали в термостате при температуре  $25.0 \pm \pm 0.2^\circ\text{C}$  до установления равновесия. В качестве физического свойства жидкой фазы использовали показатель преломления, который измеряли на рефрактометре ИРФ-454. Отсчет значений показателя преломления проводили для двух–трех проб одного раствора. Принятое значение было средним из проведенного количества измерений.

Экстракцию в системе тиоцианат калия–катамин АБ–вода осуществляли, помещая в делительные воронки по 2.4 мл катамина АБ, 1.2 мл 60 мас. %-ного раствора тиоцианата калия, 2.0 мл 0.1 М раствора соли элемента, рассчитанное количество серной кислоты, затем доводили общий объем системы до 20 мл дистиллированной водой, встряхивали в течение 3 мин и после полного расслаивания фазы разделяли. Степень извлечения металлов определяли комплексонометрическим титрованием рафината. Наличие в титруемом растворе ПАВ не влияет на точность определения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Системы тиоцианат калия (или аммония)–оксифос Б–вода*

Границы области расслаивания в системах тиоцианат калия (или аммония)–оксифос Б–вода изучены методом изотермического титрования по 4 сечениям, исходящим из вершины воды в точки с соотношением (мас. %) соль : оксифос Б = 50.0 : 50.0, 60.0 : 40.0, 75.0 : 25.0 и 85.0 : 15.0. Положение предельной ноды монотектического равновесия установлено методом сечений. Изучены 3 сечения, исходящих из вершины соли в точки с соотношением (мас. %) оксифос Б : вода = 10.0 : 90.0; 30.0 : 70.0 и 50.0 : 50.0, и сечение из вершины оксифоса Б в точку с соотношением (мас. %) KSCN : вода = 60.0 : 40.0.

Диаграммы растворимости изученных систем представлены на рис. 1, данные по составам насыщенных растворов приведены в табл. 1. Обла-

сти вблизи вершины оксифоса Б из-за высокой вязкости растворов и, как следствие, длительного установления равновесия исследовать не удалось. Экспериментально установлено, что оксифос Б неограниченно растворяется в воде, соли в оксифосе Б практически не растворяются, растворимость тиоцианата калия в воде равна 70.5 мас. %, тиоцианата аммония – 65.5 мас. %. На диаграммах обнаружены области: гомогенная (L), расслаивания ( $L_1 + L_2$ ), монотектического равновесия ( $L_1 + L_2 + S$ ), кристаллизации тиоцианата калия или аммония (L + S). Область расслаивания смещена к подсистеме соль–вода и расположена ниже изоконцентраты воды 50.0 мас. % в системе с тиоцианатом калия и 53.0 мас. % в системе с тиоцианатом аммония.

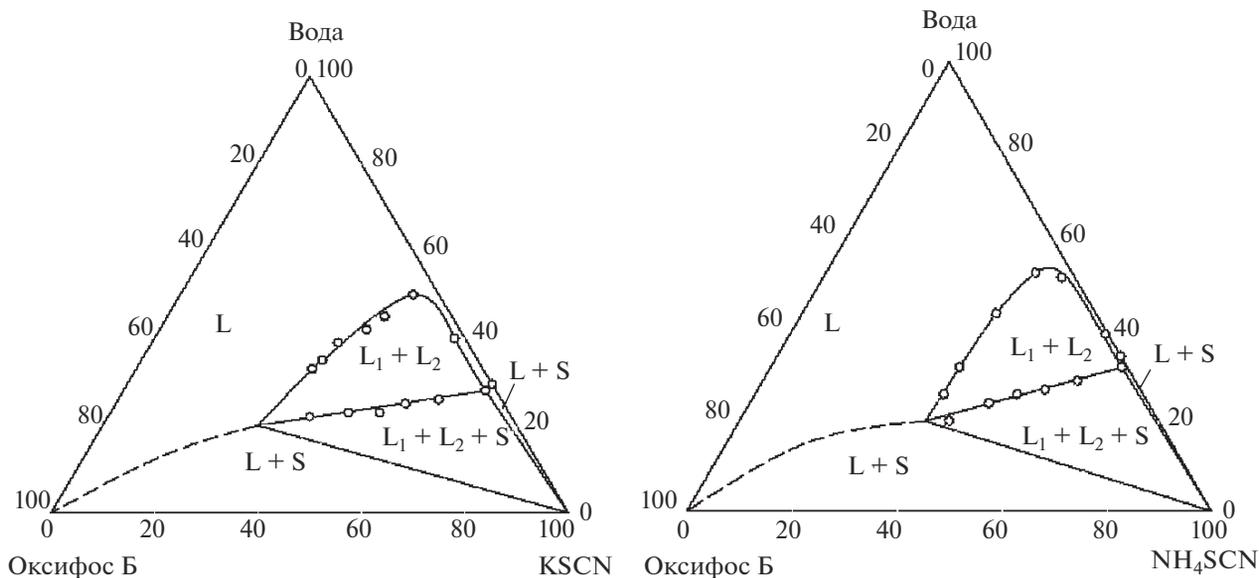
Низкую высаливающую способность тиоцианатов калия и аммония можно объяснить малой величиной энергии гидратации тиоциант-иона ( $-80$  кДж/моль [22]), играющего определяющую роль в процессах высаливания оксиэтилированных ПАВ [23, 24].

### *Растворимость в системе тиоцианат калия–катамин АБ–вода*

Изучено 8 сечений, из них 6 сечений исходят из вершины соли в точки с соотношениями (мас. %) катамин АБ :  $\text{H}_2\text{O}$  = 10.0 : 90.0, 20.0 : 80.0, 30.0 : 70.0, 40.0 : 60.0, 60.0 : 40.0, 100.0 : 0.0. Одно сечение исходит из вершины катамина АБ в точку с соотношением KSCN : вода = 60.0 : 40.0, и еще одно сечение – из вершины в точку с соотношением (мас. %) катамин АБ : KSCN = 50.0 : 50.0.

Диаграмма растворимости системы представлена на рис. 2, составы насыщенных растворов – в табл. 2. Установлено, что катамин АБ неограниченно растворим в воде, в подсистеме катамин АБ–тиоцианат калия образуется расслаивание при содержании KSCN > 3.5 мас. %. Область расслаивания занимает значительную часть треугольника состава системы. Максимальное содержание воды в расслаивающихся смесях – 97.0 мас. %.

Тиоцианат калия обладает сильным высаливающим действием в отношении катамина АБ, это может быть связано с образованием ионного ассоциата между положительно заряженными ионами катамина АБ и тиоцианат-ионами. Образующийся ассоциат вследствие большей энергии гидратации тиоцианат-иона ( $-280$  кДж/моль [22]) по сравнению с хлорид-ионом ( $-340$  кДж/моль [22]) гидратируется в меньшей степени и образует собственную фазу.



**Рис. 1.** Диаграммы растворимости системы тиоцианат калия–оксифос Б–вода (а) и тиоцианат аммония–оксифос Б–вода (б) при 25°C.

*Экстракция в системе тиоцианат калия–катамин АБ–вода*

Экстракционные возможности изученных систем рассмотрены на примере более перспективной системы тиоцианат калия–катамин АБ–вода, так как в ней можно осуществлять экстракцию из достаточно разбавленных растворов.

Экстракты представляют собой прозрачную подвижную жидкость, которая находится над водной фазой, расслаивание сохраняется до содержания >6.0 моль/л серной или хлороводородной кислоты, при этом введение кислот мало влияет на соотношение фаз в системе.

На рис. 3 представлены графические зависимости степени извлечения ионов железа(III), ме-

**Таблица 1.** Состав насыщенных растворов в системах вода–оксифос Б–тиоцианат калия или аммония–вода при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние	Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
оксифос Б	NH <sub>4</sub> SCN	вода		оксифос Б	KSCN	вода	
65.5	34.5	0.0	L + S	70.5	29.5	0.0	L + S
60.1	39.4	0.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	58.0	40.0	2.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
45.5	52.0	2.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	45.0	50.0	5.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
40.0	53.0	7.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	42.0	45.0	13.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
37.0	44.0	19.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	40.0	42.0	18.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
36.0	32.0	32.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	36.0	39.0	25.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
36.0	26.0	38.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>	35.0	35.0	30.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
67.0	32.0	1.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	34.0	33.0	33.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
60.0	29.0	11.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	70.0	28.0	2.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
54.8	27.0	18.2	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	62.0	26.0	12.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
50.0	26.0	24.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	56.0	25.0	19.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
45.6	24.0	30.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	52.0	23.0	25.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
40.0	20.0	40.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S	46.0	23.0	31.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
				39.0	22.0	39.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S

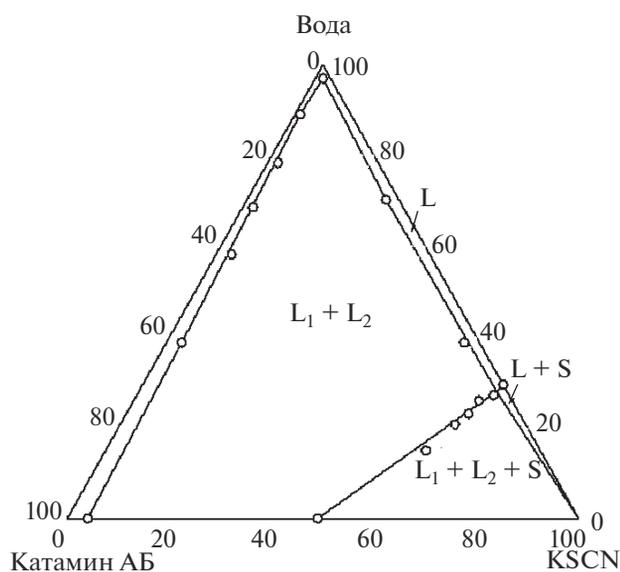


Рис. 2. Диаграмма растворимости системы тиоцианат калия–катамин АБ–вода при 25°C.

ди(II), кобальта(II), цинка и кадмия в зависимости от содержания серной кислоты в экстракционной системе. В отсутствие кислоты степень извлечения металлов составляет (%): Cu(II), Zn, Co(II) – 99, Fe<sup>3+</sup> – 88, Cd<sup>2+</sup> – 60. Во всем изученном интервале концентраций серной кислоты на-

Таблица 2. Составы насыщенных растворов системы тиоцианат калия–катамин АБ–вода при 25°C

Состав насыщенного раствора, мас. %			Фазовое состояние
ПАВ	KSCN	вода	
70.5	29.5	0.0	L + S
58.2	38.8	3.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
27.3	70.2	2.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
1.5	97.0	1.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
1.0	89.1	9.9	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
2.0	78.4	19.6	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
2.0	68.6	29.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
3.0	58.2	38.8	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
3.0	38.8	58.2	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
4.0	0.0	96.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub>
49.0	0.0	51.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
62.7	14.9	22.4	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
65.5	20.7	13.8	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
67.0	23.1	9.9	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
67.5	26.0	6.5	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S
69.8	27.2	3.0	L <sub>1</sub> + L <sub>2</sub> + S

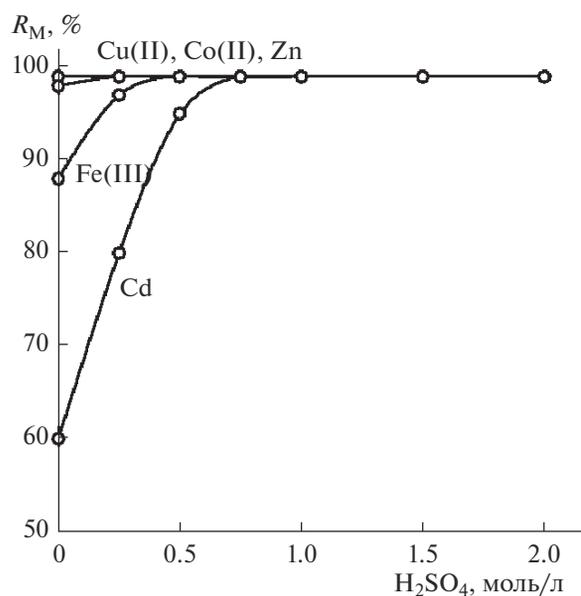


Рис. 3. Экстракция ионов металлов в системе тиоцианат калия–катамин АБ–вода в присутствии серной кислоты.

блюдается количественная экстракция тиоцианатных комплексов Zn, Co(II) и Cu(II). Степень извлечения железа(III) и кадмия увеличивается с ростом кислотности. Экстракция осуществляется по анионообменному механизму, при этом катамин АБ можно считать аналогом солей четвертичных аммониевых оснований, который помимо фазообразователя выступает в роли экстрагента. Таким образом, систему тиоцианат калия–катамин АБ–вода можно использовать для группового концентрирования изученных металлов при содержании серной кислоты >0.75 моль/л.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что высаливающая способность тиоцианатов определяется природой ПАВ. В случае катионных ПАВ на примере катамина АБ из-за возможного ионного обмена анионов тиоцианаты обладают сильной высаливающей способностью, что позволяет рекомендовать систему тиоцианат калия–катамин АБ–вода для группового концентрирования ионов железа(III), цинка, меди(II), кобальта(II) и кадмия. По отношению к оксиэтилированным ПАВ на примере оксифоса Б из-за низкой энергии гидратации аниона тиоцианаты являются слабыми высаливателями, и экстракция в подобных системах является малоперспективной.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (задания № 4.5947.2017/6.7 и 5.6881.2017/8.9).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B.* // Sep. Sci. Technol. 1993. V. 28. № 5. P. 1091.
2. The Application of Green Solvents in Separation Processes / Eds. Pena-Pereira F., Tobiszewski M. Elsevier, 2017.
3. *Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M.* // Talanta. 2013. V. 110. P. 202.
4. *Li Y., Hu B., Jiang Z.* // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 576. № 2. P. 207.
5. *Lemos V.A., David G.T.* // Microchem. J. 2010. V. 94. № 1. P. 42.
6. *Kazemi E., Dadfarnia S., Shabani A.M.H. et al.* // Spectrochim. Acta, Part A. 2017. V. 187. P. 30.
7. *Ghasemi E., Kaykhaii M.* // Eurasian J. Anal. Chem. 2017. V. 12. № 4. P. 313.
8. *Li X., Song N., Feng W., Jia Q.* // Anal. Methods. 2017. V. 9. № 36. P. 5333.
9. *Silva E.L., dos Santos Roldan P., Giné M.F.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. № 1–3. P. 1133.
10. *López-García I., Marín-Hernández J.J., Hernández-Córdoba M.* // Spectrochim. Acta, Part B. 2018. V. 143. P. 42.
11. *de Andrade J.K., de Andrade C.K., Felsner M.L. et al.* // Microchem. J. 2017. V. 133. P. 222.
12. *Luo X., Zheng H., Zhang Z. et al.* // Microchem. J. 2018. V. 137. P. 148.
13. *Xu J., Li Y., Li C. et al.* // Anal. Bioanal. Chem. 2017. V. 409. № 19. P. 4559.
14. *Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А.* // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 8. С. 1368.
15. *Hamta A., Dehghani M.R.* // J. Mol. Liq. 2017. V. 231. P. 20.
16. *da Rocha Patrício P., Mesquita M.C., da Silva L.H.M., da Silva M.C.H.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 193. P. 311.
17. *Денисова С.А., Кудряшова О.С., Леснов А.Е., Попова М.А.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. хим. 2011. Т. 3. Вып. 3. С. 83.
18. *Кудряшова О.С., Денисова С.А., Леснов А.Е., Попова М.А.* // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 786.
19. *Denisova S.A., Kudryashova O.S., Lesnov A.E., Ostani-na N.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Т. 60. № 8. С. 1022. doi 10.1134/S0036023615080069 [Денисова С.А., Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Останина Н.Н. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1124.]
20. *Леснов А.Е., Денисова С.А., Чухланцева Е.Ю. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 361.
21. *Денисова С.А., Леснов А.Е., Тризна А.А., Чухланцева Е.Ю.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. хим. 2013. Т. 9. Вып. 1. С. 69.
22. *Marcus Y.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. № 18. P. 2995.
23. *Stankova A.V., Elovhov A.M., Denisova S.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 5. P. 880. [Станкова А.В., Елохов А.М., Денисова С.А. и др. // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 5. С. 830.]
24. *Elovhov A.M., Lesnov A.E., Kudryashova O.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1267. doi 10.1134/S0036023617090054 [Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1274.]