

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТАДИЙ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ $\text{In}^{3+}$ МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ. СТАДИЯ ИНИЦИИРОВАНИЯ

П.П. Кочетков, студент, \*В.В. Егорова, аспирант,

**Ю.М. Глубоков**, профессор, \*А.В. Крылов, доцент

кафедра Аналитической химии им. И.П. Алимарина,

\*кафедра Физической химии им. Я.К. Сыркина, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: pkochetkov@gmail.com, yegorova-v-v@yandex.ru

**В**ыполнено квантово – химическое моделирование ряда процессов, происходящих при экстракции редких и рассеянных элементов фосфорорганическими кислотами. Рассмотрено исходное состояние катиона металла в водной фазе и экстрагента в неполярном растворителе. Проведено исследование основных каналов взаимодействия активированных форм фосфорорганических кислот с катионом экстрагируемого металла.

Quantum chemical modeling of some processes, occurring upon extraction of rare and trace elements by organophosphorus acids, was performed. The initial state of a metal cation in the aqueous phase and of the extractant in a non-polar solvent is considered. A study of the basic channels of interaction of the activated forms of organophosphorus acids with the extracted metal cation was carried out.

**Ключевые слова:** редкие и рассеянные элементы, индий, экстракция, фосфорорганические кислоты, алкилфосфорные кислоты, водные ассоциаты, квантово – химическое моделирование, метод функционала плотности, программа Priroda.

**Key words:** rare and trace elements; indium; extraction; organophosphorus acids; alkylphosphoric acids; water associates; quantum chemical modeling; density functional theory; program Priroda.

В последние годы резко возросла потребность в редких и рассеянных элементах, таких как индий и галлий, а также в их соединениях высокой чистоты. Основным источником их получения являются технологические растворы производства ряда цветных металлов. Обычно при выделении индия из технологических растворов, например, Zn - производства используют экстракцию, а в качестве основного экстрагента – ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (Д2ЭГФК). Возможно также применение в качестве экстрагента фосфиновых кислот: изододecilфосфетановой (ИДДФК) и диизооктилфосфиновой (ДИОФК).

Единого мнения о механизме экстракции индия этими кислотами не существует. Прежде всего, расхождения наблюдаются в оценке состава экстрагируемого комплекса. По мнению одних исследователей экстракция происходит в виде частично дегидратированного, а других – частично гидролизованного катиона индия. Допускается также извлечение полимеризованной формы катиона [1]. Наиболее часто используется извлечение  $\text{In}^{3+}$  из сернокислых растворов с концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равной 10 – 20 г/л [2]. Извлечение иона происходит в среду с низкой диэлектрической постоянной – керосин. Повышение углеводородной части радикалов фосфорной кислоты должно способствовать увеличению коэффициента извлечения, что подтверждается экспериментальными данными [3]. Установлено, что извлечение металлов, таких как индий и галлий, увеличивается при замене экстрагента в ряду ДИОФК > ИДДФК > Д2ЭГФК, причём коэффициенты распределения

индия заметно выше, чем галлия. Полученный ряд, в целом, коррелируется с длиной органического радикала и его разветвленностью в молекуле ФОК.

Процесс экстракции протекает через ряд стадий с образованием промежуточных интермедиатов, которые не могут быть выделены и охарактеризованы физико-химическими методами. В этом случае методы квантово-химических расчетов являются единственными, позволяющими предсказать наиболее вероятный механизм протекания сложного процесса.

Для расчетов в методе DFT была использована программы PRIRODA 6 [4], функционал PBE [5], включающий градиент электронной плотности и расширенные базисные наборы функций Гауссова типа. Оптимизация геометрии выполнена без ограничения на симметрию молекулы и с использованием аналитических градиентов. Характер найденных стационарных точек определен на основе аналитического расчета вторых производных энергии по координатам. Представленные в работе термодинамические характеристики рассчитаны с использованием приближений идеального газа, жесткого ротатора и гармонического осциллятора.

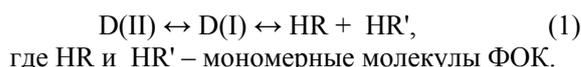
### ИСХОДНАЯ СИСТЕМА

Фосфорорганические кислоты (ФОК) в чистом виде, а также в растворах инертных органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью присутствуют в форме циклического димера D(II) с двумя водородными связями (BC). Такое состояние данных кислот сказывается на их реакционной способ-

ности экстрагировать катионы металлов.

В качестве экстрагента были рассмотрены диметилфосфорная кислота (ДМФК) и практически применяемая Д2ЭГФК. Нами изучен процесс последовательного распада димера D(II) в газовой фазе с образованием соответственно димера с одной ВС D(I) и мономеров

HR и HR' (рис.1.):



HR = HR' – для гомоассоциата ФОК и HR ≠ HR' – для гетероассоциата ФОК.

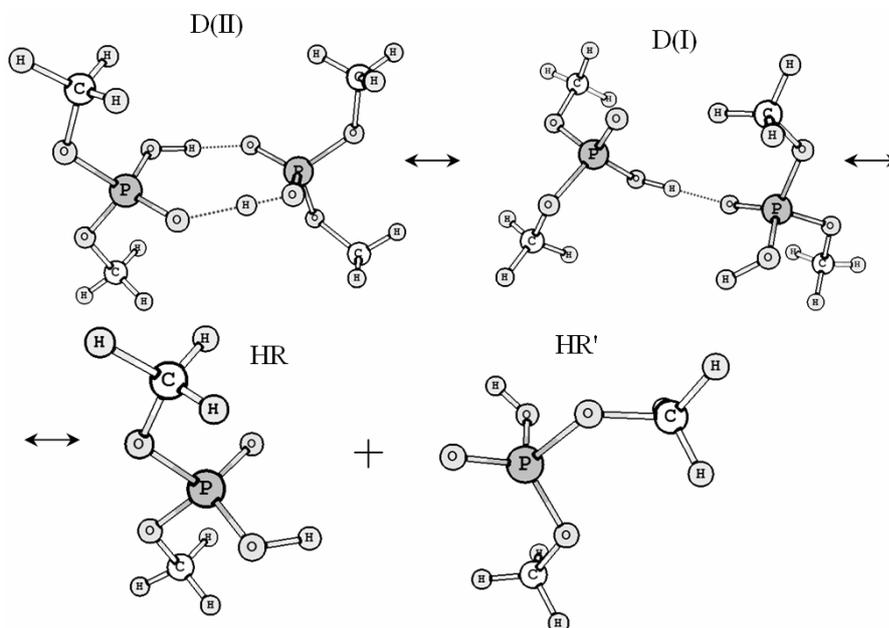


Рис. 1. Схема последовательного разрыва водородных связей в молекуле димера ФОК в газовой фазе.

Указанный процесс можно отнести и к органическим средам с низкой диэлектрической постоянной (например – керосин).

В результате квантово-химических расчё-

тов возможности разрыва водородных связей в димере ДМФК и Д2ЭГФК были получены следующие термодинамические данные (табл. 1):

Таблица 1. Термодинамические параметры процесса разрыва водородных связей в димерах диметилфосфорной и ди-2-этилгексилфосфорной кислот в газовой фазе.

ФОК	Стадия D(II) ↔ D(I)			Стадия D(I) ↔ HR + HR'		
	ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>298</sub> , Дж/моль·К	ΔG <sub>298</sub> , кДж/моль	ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>298</sub> , Дж/моль·К	ΔG <sub>298</sub> , кДж/моль
ДМФК	58.07	13.97	53.76	35.31	4.94	33.81
Д2ЭГФК	49.12	7.41	46.94	34.89	28.20	26.53

Как видно из приведённых данных величина ΔG реакции разрыва в газовой фазе как первой, так и второй ВС в димере заметно положительна (> 26 кДж/моль), что согласуется с экспериментальными данными о димерном состоянии ФОК в средах с низкой диэлектрической постоянной. При этом следует отметить, что наибольшие затраты энергии наблюдаются при разрыве первой ВС.

Увеличение длины алкильного радикала при переходе от ДМФК к Д2ЭГФК мало сказывается на полученных результатах, что позволяет предположить, что мономеризация ФОК в растворе керосина не лимитирует процесс. Это позволяет предположить, что необходимой стадией экстракции является активация ФОК в водном растворе под действием молекул – активаторов, с образованием с молекулами ФОК аддуктов, спо-

собных существовать на поверхности раздела фаз.

Учитывая сильную склонность молекул воды к самоассоциации, нами проведены расчёты взаимодействия между димером ФОК и молекулами воды в форме мономера, димера, циклических тримера и тетрамера (рис. 2):

Предложенные формы ассоциатов воды отвечают «глобальному» минимуму энергии структуры водных кластеров (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, для n = 3–5, что было подтверждено нашими расчётами и согласуются с литературными данными [6]. При этом предполагалось, что n-мер молекул воды встраивается в связь –P=O...HO–P– без разрыва водородных связей между молекулами воды, так как это привело бы к ярко выраженной невыгодности процесса, связанной с разрушением водородных связей H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O сольватной оболочки.

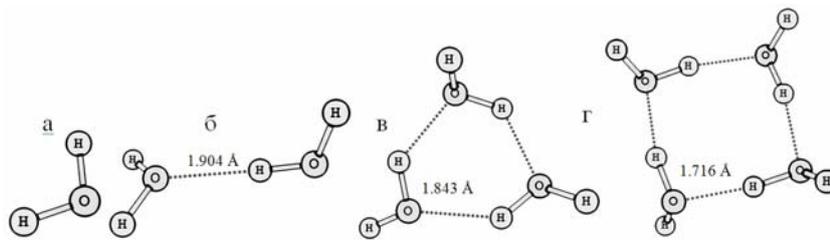


Рис. 2. Формы n-меров воды и длины водородных связей в них: а – мономер; б – димер; в – циклический тример; г – циклический тетрамер.

Нами установлено, что наиболее термодинамически выгодным оказывается процесс разры-

ва одной связи  $-P=O \cdots HO-P-$  со встраиванием одной молекулы воды из ассоциата:

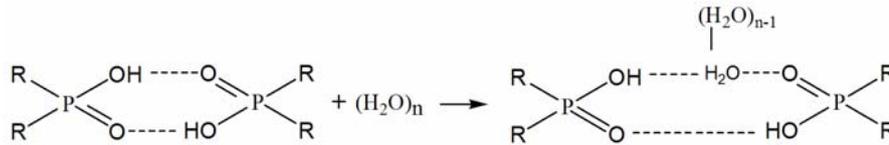


Рис. 3. Разрыв водородной связи в димере фосфорорганической кислоты молекулами воды.

Таблица 2. Характер изменения  $\Delta G$  в зависимости от количества молекул воды, активирующих разрыв водородной связи в димерах ДМФК.

$n(H_2O)$	1	2	4
$\Delta G_{298}$ , кДж/моль	8.12	11.97	8.62

Полученные результаты показывают, что свободная энергия Гиббса мало зависит от размера циклического n – мера воды. При этом только одна молекула воды образует прочные водородные связи с фосфорорганическими кислотами:  $R_{OH-ONH} = 1.046 \text{ \AA}$  и  $R_{OH-ONH_2} = 1.624 \text{ \AA}$ , остальные же молекулы воды остаются в системе в виде самоассоциата, на что указывают средние значения водородных связей:  $R_{NON-NON} = 1.755 \text{ \AA}$ . Это позволило, в дальнейшем, в качестве реакционной формы фосфорорганической кислоты рассматривать ассоциат  $D(I) \cdot H_2O$ , в котором значение длин ВС меняются (рис. 4) в том же направлении.

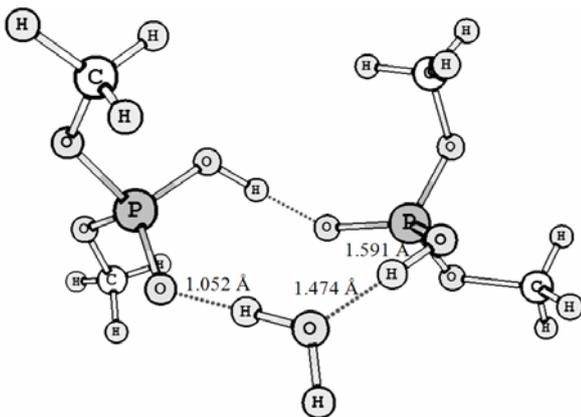


Рис. 4. Реакционная форма экстрагента  $[(CH_3O)_2POOH]_2 \cdot H_2O$ .

Известно [1,2], что ионы и  $In(III)$ , в водных растворах присутствуют в виде гексааквакатиона  $[In(H_2O)_6]^{3+}$ , но, наряду с этим, также подвержены гидролизу, который протекает ступенчато с последовательным образованием гидролитических продуктов и возможной их поли-

меризацией на любой стадии реакции, однако в диапазоне  $pH \approx 0 \div 2,5$  этим процессом можно пренебречь.

В сульфатных растворах индий и галлий существуют в виде комплексов состава  $[Me(H_2O)_4SO_4]^+$ ,  $[Me(H_2O)_2(SO_4)_2]^-$ ,  $[Me(SO_4)_3]^{3-}$ , с константами устойчивости для галлия соответственно  $5.88 \cdot 10^2$  и  $1.14 \cdot 10^5$ , для индия –  $1.09 \cdot 10^3$  и  $9.94 \cdot 10^4$  (для первых двух комплексов) [3]. Наряду с ними в сернокислых растворах присутствуют комплексы, в которых сульфат-ион образует монодентантную связь с индием, а также сольватно - разделённые пары  $[Me(H_2O)_6]^{3+}SO_4^{2-}$  и  $[Me(H_2O)_6]^{3+}(SO_4^{2-})_2$ , в которых сульфат-ион отделён от иона металла, по крайней мере, одной молекулой воды.

Таким образом, в исходных водных растворах индий и галлий могут содержаться в виде гидратированных катионов, катионных гидросокомплексов и различных комплексных анионов. Поскольку каждая из этих форм, в той или иной мере, может обуславливать механизм экстракции, необходимо проведение отдельных исследований реакционной способности каждой исходной формы извлекаемого элемента.

Несмотря на высокие значения констант устойчивости сульфатных комплексов, концентрация воды на несколько порядков больше, чем сульфат-иона и в этом случае концентрация  $In^{3+}(H_2O)_6$  сравнима с содержанием сульфатных форм индия.

Это позволяет рассматривать исходную систему как смесь гексааквакатиона индия (III), сульфат-иона (отделенного от  $In(H_2O)_6^{3+}$  молекулами воды) и димера ФОК, активированного молекулой воды  $D(I) \cdot H_2O$ :



В ходе экстракции идет образование ряда комплексных ионов индия с различным зарядом, что может влиять на характер процесса. Из общих закономерностей [7] можно предполо-

жить, что зарядовое состояние комплексного иона будет влиять на степень экстракции металла. Проведенный нами расчет показывает, что наблюдается снижение эффективного заря-

да иона индия : от 0.819 а.е. в случае  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , до 0.669 а.е. в случае  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$ , и, в конечном счёте, до 0.648 а.е. в рассматриваемой исходной системе ( $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{D(I)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

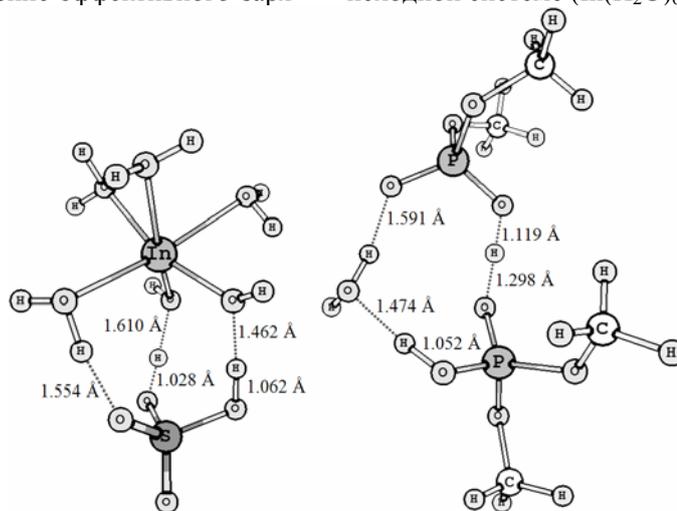
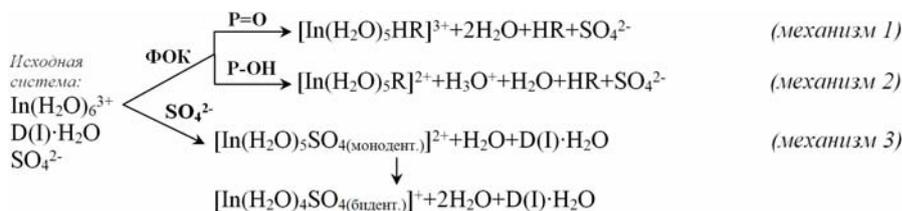


Рис 5. Исходная система, состоящая из  $\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{D(I)} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ .

В настоящей работе проведено исследование основных каналов взаимодействия активированных форм фосфорорганических кислот с катионом экстрагируемого металла в исходной системе.

В данной работе была рассмотрена возможность протекания двух параллельных конкурирующих реакций замещения лигандов в координационной сфере металла: замещение молекулы воды анионом минеральной кислоты и фосфорорганической кислотой.

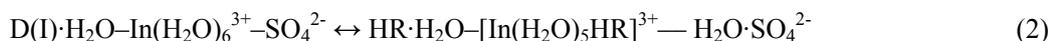
### РАССМОТРЕННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ



Взаимодействие реакционной формы ФОК с гексааквакатионом индия было рассмотрено как: а) по сохранившейся водородной связи димера  $\text{P}=\text{O} \cdots \text{HO}-\text{P}$ , так и б) по гидратированной связи  $\text{P}=\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots \text{HO}-\text{P}$ , при этом учитывалась возмож-

ность присоединения как по фосфорильному атому кислорода (механизм 1), так и по гидроксильной группе  $\text{P}-\text{OH}$  (механизм 2)

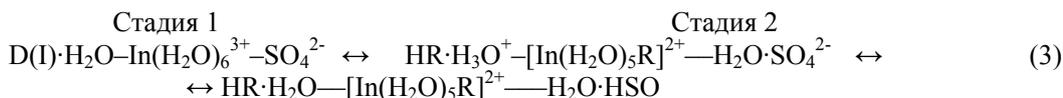
В механизме 1 процесс присоединения ФОК можно описать следующим уравнением:



В механизме 2, при присоединении ФОК по гидроксильной группе  $\text{P}-\text{OH}$  процесс должен сопровождаться переносом протона на лиганды координационной сферы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Можно предположить, что подобный процесс может осуществляться поэтапным переносом протонов сначала на молекулу воды, сольватиру-

ющую димер ФОК, а затем, – на более нуклеофильный сульфат – ион с дальнейшим переходом в водную фазу:

Квантово – химические расчеты проведены по обеим стадиям, составляющим реакцию переноса протона по «эстафетному» механизму.



Для реакции замещения молекулы воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по фосфорильной

группе  $\text{P}=\text{O}$  (механизм 1) получены следующие данные (табл. 3):

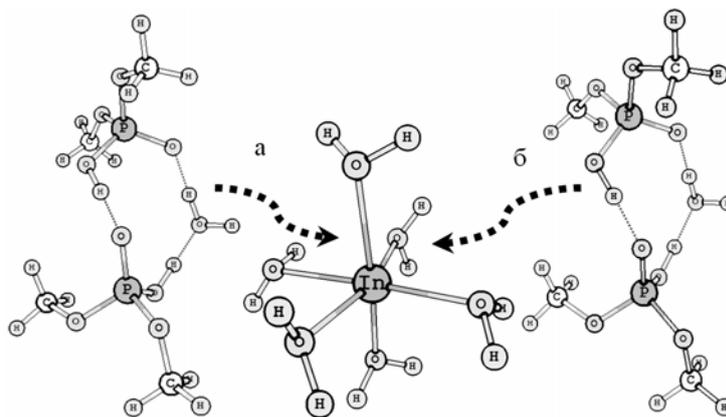


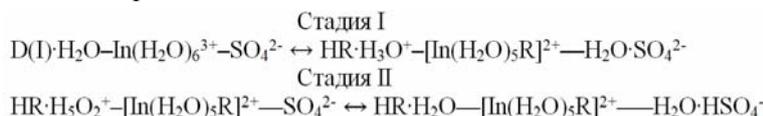
Рис. 6. Варианты рассмотренных взаимодействий ФОК и гексааквакатиона индия относительно положения аддукта экстрагента: по активированной стороне димера ФОК (а), по неактивированной стороне димера ФОК (б).

Таблица 3. Термодинамические параметры процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия ассоциатом D(I)·H<sub>2</sub>O по фосфорильной группе P=O (механизм 1).

№	Атакующая функциональная группа D(I)·H <sub>2</sub> O	ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>298</sub> , Дж/моль·К	ΔG <sub>298</sub> , кДж/моль
1	-P=O···HO-P-	2.93	1.26	2.55
2	-P=O···H <sub>2</sub> O···HO-P-	-0.42	-8.91	2.22

Из приведённых данных видно, что величина ΔG реакции присоединения ФОК по фосфорильному атому кислорода практически близка к нулю независимо от типа атакующей группы. При этом наблюдается компенсационный эффект между ΔH<sub>298</sub> и ΔS<sub>298</sub>, что характерно для сольватационных процессов.

Для реакции замещения молекулы воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по гидроксильной группе P-OH были получены следующие термодинамические данные моодентантного присоединения ФОК по стадиям I и II (табл. 4), отличающиеся механизмом переноса протона.



Из приведённых данных видно, что процесс замещения молекулы воды в координационной сфере индия по механизму 2 более выгоден по сравнению с механизмом 1, и перенос протона на сульфат – ион является, по-видимому, основным каналом взаимодействия последнего с гексааквакатионом индия (III).

Сравнение данных табл. 3 и табл. 4 показывает, что процесс замещения воды в координационной сфере индия молекулой фосфорорганической кислоты по фосфорильной группе P=O термодинамически мало выгоден.

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что необходимой стадией процесса экстракции является активация димера

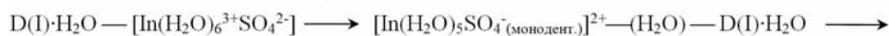
ФОК молекулой воды. Присоединение ФОК осуществляется преимущественно по гидроксильной группе P-OH, при этом происходит перенос протона на сульфат – ион с образованием HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, что понижает его конкурирующее действие по отношению к In(H<sub>2</sub>O)<sup>3+</sup>.

Нами была изучена также возможность протекания параллельного процесса образования координационных соединений с участием сульфат-иона (механизм 3). В этом случае предполагалось, что фосфорорганическая кислота не образует соединения с индием, а сульфат-ион присоединяется моно- или бидентантно, замещая молекулы воды в координационной сфере индия:

Таблица 4. Термодинамические параметры процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия ассоциатом D(I)·H<sub>2</sub>O по гидроксильной группе P-OH (механизм 2).

№	Стадия	Атакующая функциональная группа ассоциата D(I)·H <sub>2</sub> O	ΔH <sub>298</sub> , кДж/моль	ΔS <sub>298</sub> , Дж/моль·К	ΔG <sub>298</sub> , кДж/моль
1	I	-P=O···HO-P-	9.12	-8.74	11.72
2	II		-33.35	26.86	-41.38
3	Σ		-24.27	18.12	-29.66
4	I	-P=O···H <sub>2</sub> O···HO-P-	-23.22	-24.77	-15.86
5	II		-23.85	15.02	-28.33
6	Σ		-46.82	-8.95	-44.14

Стадия 1



Стадия 2



Для реакции замещения молекул воды в координационной сфере индия сульфат-ионом (4) были получены следующие термодинамические данные (табл. 5):

Таблица 5. Термодинамические параметры процесса замещения одной или двух молекул воды в координационной сфере индия сульфат-ионом (механизм 3).

№	Стадия*	Атакующая функциональная группа	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль
1	I	SO <sub>4</sub> (монодент.)	-38.12	-33.51	-28.12
2	II	SO <sub>4</sub> (бидент.)	5.61	17.78	0.29
3	Σ		-32.51	-15.69	-27.82

Как видно из табл. 5, бидентантное присоединение сульфат-иона не вносит существенных изменений в термодинамику процесса и энергетический эффект определяется монодентантным присоединением.

Обобщая данные, полученные в ходе квантово-химических расчётов рассмотренных механизмов, можно провести сравнение возможности протекания реакций по данным направлениям (табл. 6):

Таблица 6. Сравнение термодинамических параметров процесса замещения молекулы воды в координационной сфере индия различными лигандами.

№	Механизм	Стадия	Атакующая функциональная группа	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/моль·К	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль
1		-	-P=O...HO-P-	2.93	1.26	2.55
2	1	-	-P=O...H <sub>2</sub> O...HO-P-	-0.42	-8.91	2.22
3	2	Σ	-P-OH...H <sub>2</sub> O...O=P-	-46.82	-8.95	-44.14
4	3	Σ	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-32.51	-15.69	-27.82

Из полученных данных для различных механизмов можно сделать вывод, что наиболее выгодным оказывается присоединение ФОК по гидроксильной группе с переходом протона на сульфат-ион по механизму 2. Оценивая конкурентное присоединение к катиону металла ФОК и сульфат иона, можно отметить, что более выгодным оказывается образование координационного соединения индия с фосфорорганической кислотой, а не с сульфат-ионом. В данном случае сульфат-ион является акцеп-

тором протонов, благодаря чему его нуклеофильная активность значительно ослабляется. Таким образом, координация ФОК с ионом индия является согласованным процессом с переносом протона на сульфат-ион и далее – в водную фазу.

Присутствие в системе сульфат-иона приводит к снижению эффективного заряда иона индия в рассматриваемой исходной системе (In(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>+SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>+D(I)·H<sub>2</sub>O), что также способствует повышению эффективности процесса экстракции.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Федоров П.И. Акчури Р.Х. Индий. – М.: Наука, 2000. 276 с.
2. Козлов П.А., Казанбаев Л.А., Затонский А.В., Травкин В.Ф. Экстракционно-электролизные методы переработки цинкового сырья. – М.: Руда и металлы, 2008. 272 с.
3. Бусыгина Н.С. Экстракционное извлечение и концентрирование галлия и индия фосфорорганическими кислотами и их смесями: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2008. 162 с.
4. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation term using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. P. 151–156.
5. Laikov D.N., Ustynyuk Y.A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // Russ. Chem. Bull. 2005. V. 54. P. 820–826.
6. Карговский А.В. Ангармонические колебательные резонансы в малых водных ассоциатах // Компьют. исследования и моделирование. 2009. Т. 1. № 3. С. 321–336.
7. Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Грановский А.Д. Координационная химия. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 487 с.