

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СКАНДИЯ ПРИ ЕГО ЭКСТРАКЦИИ РАСТВОРАМИ *N*-(2-ГИДРОКСИ-5-НОНИЛБЕНЗИЛ)- β-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТИЛАМИНА В ОКТАНОЛЕ

Д.В. Быченков, аспирант, С.А. Семенов, профессор,

А.М. Резник, профессор

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: neorganik@inbox.ru

Изучено комплексообразование скандия при его экстракции из хлоридных растворов при pH 3.0-4.5 растворами *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметил-амина в октаноле. Предложено уравнение экстракции скандия и установлен состав экстрагируемого комплекса, подтвержденный методами ИК-, ¹H-ЯМР-спектроскопии.

Chemical aspects of scandium solvent extraction from its chloride solutions at pH 3.0-4.5 by N-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)-β-hydroxyethylmethylamine solutions in octanol have been studied. The extraction mechanism has been suggested. The structure of the extracted complex has been identified by ¹H NMR and IR spectroscopy methods.

Ключевые слова: экстракция, скандий, *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин, комплексообразование, хелат.

Key words: solvent extraction, scandium, chelate, *N*-(2-hydroxy-5-nonylbenzyl)-β-hydroxyethylmethylamine, chemical aspects of solvent extraction.

Уникальные свойства скандия и его соединений способствуют необычайно быстрому развитию различных областей его применения. Скандий и его соединения сегодня используют в микроэлектронике, ракетостроении, авиастроении и других областях науки и техники [1]. Однако расширению областей применения и увеличению объемов использования скандиевой продукции препятствует ее высокая стоимость, обусловленная отсутствием у скандия промышленно-значимых минералов, его рассеянностью, а, следовательно, сложностью технологии его извлечения. Следует подчеркнуть, что процессы, связанные с попутным извлечением скандия, являются преимущественно гидрометаллургическими. Одним из самых распространенных, дешевых и эффективных вскрывающих реагентов в химической технологии скандия является соляная кислота, поэтому переработка соляно-кислых растворов с целью извлечения из них скандия представляет особый интерес [2].

Известен ряд способов извлечения скандия и получения его соединений из отходов и промпродуктов металлургических производств [3]. Экстракция среди известных способов извлечения скандия занимает лидирующее место, благодаря высокой селективности, большой производительности, возможности организации замкнутых технологических циклов. Тем не менее существующие в настоящее время технологии производства скандия сложны и многостадийны. Применение новых высокоэффективных и доступных экстрагентов позволило бы упростить технологию получения соединений скандия и, как следствие, снизить себестоимость их промышленного производст-

ва. Наиболее эффективными экстрагентами скандия являются хелатообразующие соединения [4], но применению в технологических масштабах препятствует их высокая стоимость. В то же время соединения, получаемые поликонденсацией фенола и формальдегида, являются дешевыми, крупнотоннажными продуктами [5], причем некоторые из них могут быть использованы в экстракционных технологиях. Для скандия эффективными экстрагентами оказались резольные смолы, содержащие донорные атомы азота [6–8].

В связи с вышеизложенным исследование, направленные на поиск эффективных и доступных экстрагентов для экстракционного концентрирования и очистки скандия весьма актуальны.

Настоящая работа посвящена изучению комплексообразования скандия в процессе экстракции растворами *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) в октаноле из хлоридных сред при pH 3.0 – 4.5.

Экспериментальная часть

Исходные растворы для экстракции готовили растворением Sc₂O₃ (ОС–99.9%) в концентрированной соляной кислоте при нагревании. Концентрация скандия в исходных растворах составляла 0.025 М – 0.12 М. Экстрагентом служил *N*-(2-гидрокси-5-нонилбензил)-β-гидроксиэтилметиламин (НБЭА-2) – соединение, используемое в промышленности в качестве коагулянта для повышения качества каучука и вулканизаторов на его основе, снижения пеногашения латекса и упрощения технологии получения каучука за счет придания крошке большей однородности [9]. В качестве растворителя,

исходя из рассчитанных значений параметра Гильдебранда экстрагента ($\delta_{\text{НБЭА-2}}=21.6 \text{ МПа}^{1/2}$) [10] и растворимости растворителя в водной фазе, выбрали *n*-октанол (квалификации «хч»). Все реагенты, использовавшиеся в работе, имели квалификацию «хч» и/или «чда».

Эксперимент проводили в делительных воронках и в стеклянных стаканах при температуре $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Перемешивание вели на магнитной мешалке. Соотношение объемов водной и органической фаз $V_o:V_v=1:1$, время контакта фаз – 45 мин, что, как показали предварительные эксперименты, достаточно для установления равновесия в системе. Расслаивание фаз происходило через 30 мин, а при относительно высоких значениях pH водной фазы – в течение суток. Разделение водной и органической фаз осуществляли в делительной воронке. После отделения водную фазу отфильтровывали через фильтровальную бумагу, находили в ней равновесное значение pH и анализировали на скандий методом комплексонометрического титрования [11]. Состав экстрагируемого комплекса определяли по результатам межфазного распределения скандия методами насыщения, разбавления, а также из зависимости логарифма коэффициента распределения скандия (D_{Sc}) от pH и от логарифма концентрации ионов хлора (концентрацию Cl^- создавали введением в систему необходимого количества NaCl).

ИК спектры растворов экстрагента и экстрактов скандия регистрировали на спектрофотометре Specord M80 в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$, использовали пластинки из КРС-5 (42.3% TlBr , 57.6% TlI). ЯМР спектры записывали на спектрометре WM-250 (Bruker) для 2 – 3% – ных растворов в DMSO-d_6 при частоте 230.13 МГц.

Результаты и их обсуждение

Исследование распределения НБЭА-2 между растворителем и водной фазой показало, что при уменьшении кислотности водной фазы коэффициент распределения экстрагента между водной и органической фазами возрастает, причем одновременно увеличивается и время расслаивания фаз. Снижения потерь экстрагента вследствие его растворимости в водной фазе и уменьшения времени расслаивания фаз удалось достичь благодаря введению высаливателей. Полученные результаты показали также, что по мере увеличения концентрации высаливателя коэффициент распределения экстрагента между водной фазой и *n*-октанолом значительно увеличивается [12].

С повышением концентрации высаливателя pH выпадения гидроксида скандия заметно снижается (рис. 1). На основании представленной на рис. 1 зависимости pH осаждения

гидроксида скандия от концентрации MgCl_2 выявлена рабочая область pH и концентраций высаливателя, при которых скандий удерживается в растворе.

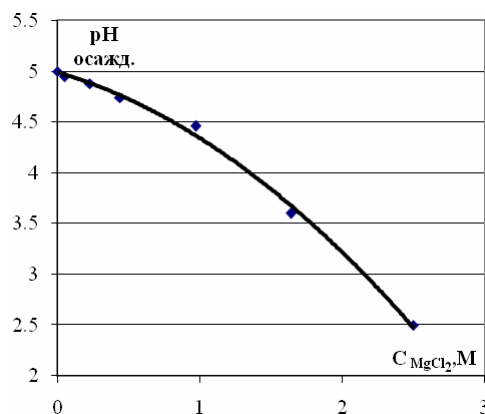


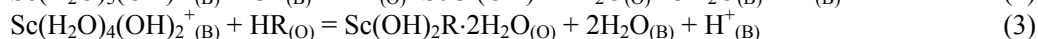
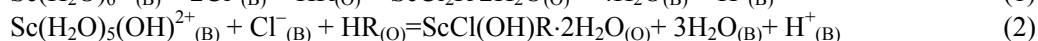
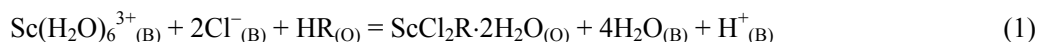
Рис. 1. Зависимость pH осаждения гидроксида скандия ($C_{\text{Sc}} = 0.025 \text{ моль/л}$) от концентрации высаливателя MgCl_2 .

Наиболее характерной и важной зависимостью для экстракции катионов вообще и Sc(III) , в частности, органическими соединениями, имеющими подвижные атомы водорода, является зависимость $\lg D_{\text{M}}$ от pH. Будучи построена при постоянной равновесной концентрации реагента, она позволяет определить число ионов водорода, выделяющихся по реакции экстракции [4]. Нами получена зависимость логарифма коэффициента распределения скандия от $\text{pH}_{\text{равн.}}$ ($C_{\text{Sc}} = 0.025 \text{ моль/л}$, $C_{\text{НБЭА-2}} = 0.25 \text{ моль/л}$), которая представляет собой прямую с угловым коэффициентом 0.9 ± 0.2 , что указывает на выделение в процессе экстракции скандия одного протона.

По изотерме экстракции скандия 0.12 моль/л раствором НБЭА-2 в *n*-октанол ($C_{\text{MgCl}_2}=2 \text{ моль/л}$) и зависимости $\lg D_{\text{Sc}}$ от $\lg C_{\text{НБЭА-2}}$ ($C_{\text{НБЭА-2}}$ – концентрация свободного экстрагента), при pH 4.3 найдено, что молярное отношение $\text{Sc} : \text{НБЭА-2}$ в экстрагируемом комплексе равно 1. Это же соотношение было подтверждено в результате прямого определения концентрации скандия в органической фазе методом ICP-MS¹.

Поскольку, согласно полученным нами данным, молярное соотношение $\text{Sc} : \text{НБЭА-2}$ в экстрагируемом комплексе равно 1 : 1, а в процессе экстракции скандия НБЭА-2 в указанных выше условиях выделяется один протон, можно предложить три варианта написания уравнений, описывающих экстракцию скандия из водного раствора ScCl_3 при pH 3.0–4.5 в органическую фазу:

¹ Анализы выполнены в Институте физической химии и электрохимии РАН им. А.Н.Фrumкина



Рассчитаны эффективные константы экстракции скандия ($\bar{K}_{\text{Sc}}$) по каждому из приведенных уравнений. При этом значения констант устойчивости гидроксокомплексов скандия взяты из работы [13]. Обнаружено постоянство эффективной константы экстракции при изменении pH для уравнения 1 (рис. 2), что указывает на адекватность 1 – го уравнения реальному процессу.

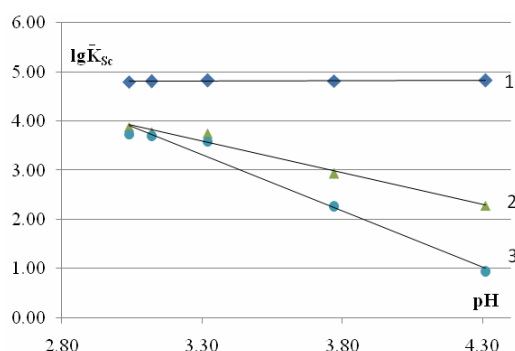


Рис. 2. Зависимость рассчитанных по уравнениям 1 – 3 значений эффективной константы экстракции от pH равновесной водной фазы.

Согласно выбранному уравнению, в процессе экстракции скандия принимает участие два хлорид-иона, которые входят в состав экстрагируемого соединения. С целью подтверждения данного предположения была исследована зависимость $\lg D_{\text{Sc}}$ от $\lg C_{\text{NaCl}}$ (pH 4.6). Полученная зависимость представляет собой прямую с угловым коэффициентом, равным 1.9 ± 0.3 , что указывает на присутствие в экстрагируемом комплексе двух ионов хлора.

Дополнительные сведения о составе экстрагируемого комплекса, образующегося при экстракции скандия НБЭА–2, получены при исследовании экстрагента и экстракта методами ИК и ^1H ЯМР – спектроскопии.

ИК спектр поглощения экстракта скандия отличается от ИК спектра НБЭА–2 наличием ряда дополнительных полос поглощения, в частности, широкой полосы при 1309 см^{-1} , отнесенной нами к валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{O}(\text{Sc})$ [14], и полос при 589 см^{-1} и 448 см^{-1} , которые, по нашему мнению, обусловлены валентными колебаниями связей $\text{Sc}-\text{N}$ [15] и $\text{Sc}-\text{Cl}$, соответственно [16]. Одновременно широкая полоса валентных колебаний воды смещается в область меньших частот ($3500\text{--}3200\text{ см}^{-1} \rightarrow 3400\text{--}3100\text{ см}^{-1}$). Обращает на себя внимание также значительный рост интенсивности

полос поглощения валентных и деформационных (1607 см^{-1}) колебаний молекул воды [17]. В спектре ^1H ЯМР экстракта скандия по сравнению со спектром экстрагента обнаружено изменение химических сдвигов сигналов спектра от всех атомов водорода в область слабого поля за исключением сигналов водородов радикала – C_9H_{19} , наиболее удаленных от присутствующего в комплексе скандия (спиновое число = $7/2$), подтверждающее катионообменную экстракцию.

Обобщив полученные экспериментальные данные, мы воспользовались для выяснения характера координации скандия в экстрагируемом комплексе расчетным методом компьютерной химии в рамках ППП (пакета прикладных программ) Hyper Chem Pro6. Для конформационного анализа комплекса Sc с НБЭА–2 использовали базовое силовое поле молекулярной механики MM+. Далее для каждого случая выбирали вариант с минимальной энергией, который обсчитывали методом ZINDO/1 (точечный расчет). Наиболее подробно были рассчитаны два варианта образования хелата скандия с НБЭА–2:

1. без образования хелатного цикла с кислородом спиртовой группы и двумя молекулами воды в комплексе (энергия комплекса = 57.56 кДж/моль);

2. с образованием хелатного цикла с кислородом спиртовой группы и одной молекулой воды в комплексе (энергия комплекса = 33.19 кДж/моль).

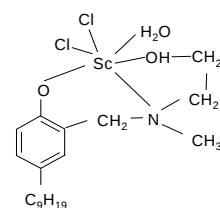


Рис. 3. Строение экстрагируемого соединения

Согласно выполненным расчетам, представляется, что для компенсации заряда $+3$ ион скандия образует валентную связь с кислородом фенольной группы, две валентные связи с двумя атомами хлора, одну донорно-акцепторную связь с атомом азота, донорно-акцепторную связь с кислородом спиртовой группы и донорно-акцепторную связь с молекулой воды. Таким образом, реализуется характерное для скандия координационное число 6. Предлагаемое строение экстрагируемого соединения приведено на рис. 3.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М. : Металлургия, 1991. – 431 с.
2. Редкие и рассеянные элементы : в 3 кн. : учеб. пособие для вузов / С. С. Коровин [и др.] ; под общ. ред. С. С. Коровина. – М. : МИСиС, 1996. – Кн. 1 : Химия и технология. – 376 с.
3. Борисенко, Л. Ф. Перспективы получения скандия из техногенных отходов / Л. Ф. Борисенко, Н. С. Поликашина. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 1999. – 64 с.
4. Золотов, Ю. А. Экстракция внутрикомплексных соединений / Ю. А. Золотов. – М. : Наука, 1968. – 295 с.
5. Кноп, А. Фенольные смолы и материалы на их основе / А. Кноп, В. Шейб. – М. : Химия, 1983. – 280 с.
6. Комплексообразование скандия с азотсодержащим пара-алкилфенол-формальдегидным олигомером / С. А. Семенов, И. В. Слюсарь, А. М. Резник, И. В. Дуденков // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 192–197.
7. Семенов, С. А. Экстракция скандия фенолформальдегидными резольными олигомерами / С. А. Семенов, Е. М. Валкина, А. М. Резник // Журн. неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 4. – С. 670–674.
8. Использование экстрагентов фенольного типа в технологии галлия и скандия / В. И. Букин, А. М. Резник, С. А. Семенов, Е. И. Лысакова, А. Г. Смирнова // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 6. – С. 16–25.
9. Пат. 2028305 РФ, МКИ С 08 С1/15, С 08 F236/10. Способ выделения бутадиен (α -метил) стирольного каучука из латекса / В. В. Моисеев, Н. А. Гуляева, Л. М. Коган, И. Т. Полуэктов, О. К. Попова, А. С. Шестаков, А. Е. Корчевская, Т. И. Есина, В. В. Косовцев. – № 4774251/05 ; заявлено 26.12.95 ; опубл. 09.02.98.
10. Райхардт, К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт. – М. : Мир, 1991. – 763 с.
11. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М. : Химия, 1970. – 360 с.
12. Быченков, Д. В. Алкиламинофенолы - эффективные экстрагенты скандия / Д. В. Быченков, С. А. Семенов, А. М. Резник // Научно-технические химические технологии : тез. докл. III молодежной научно-техн. конф., М., Россия, 13–14 нояб. 2009. – М., 2009. – С. 59.
13. Антонович, В. П. Спектрофотометрическое определение констант гидролиза ионов скандия / В. П. Антонович, В. А. Назаренко // Журн. неорганической химии. – 1968. – Т. 13, вып. 7. – С. 1805–1807.
14. Фадеева, В. И. Экстракция скандия и циркония 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолоном-5 в присутствии тетраэтилдиамидагептилфосфата / В. И. Фадеева, В. С. Путилина, И. П. Алимарин // Журн. аналит. химии. – 1974. – Т. 29, вып. 10. – С. 1918–1923.
15. Исследование образования комплексных соединений скандия с роданид-ионами в водных растворах / Т. М. Сас [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1970. – Т. 15, вып. 5. – С. 1255–1260.
16. Сипачев, В. А. Исследование аквакатионов Be, Mg, Al, Sc и Y в кристаллах и водных растворах методом колебательной спектроскопии / В. А. Сипачев, А. И. Григорьев // Журн. структур. химии. – 1969. – Т. 10, № 5. – С. 820–824.
17. Юхневич, Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1973. – 209 с.