

УДК 541.183.02:543.422.4

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ ПОЛОСТЕЙ
СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ
ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АНИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ****Т.Ю. Подлипская, А.И. Булавченко***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
E-mail: tatyana@niic.nsc.ru*Статья поступила 13 января 2017 г.*

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовано распределение объемной (свободной) и гидратной (связанной) воды при экстракции Au(III) и Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных сред обратными мицеллами, состоящими из неионного (Triton N-42) и анионного (АОТ) ПАВ. Показано, что доля объемной воды увеличивается с ростом концентрации анионного АОТ, а гидратной — с ростом концентрации неионного Triton N-42. Уменьшение доли объемной воды и увеличение содержания гидратной воды приводит к росту экстракционной способности смешанных мицелл.

DOI: 10.15372/JSC20170524

Ключевые слова: смешанные обратные мицеллы, Triton N-42, АОТ, экстракция, гидратная (связанная) вода, объемная (свободная) вода, ИК-Фурье спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Обратномицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в последнее время пользуются заслуженной популярностью в качестве сред для получения стабильных органо-золей наночастиц самого разнообразного состава [1, 2]. Одним из перспективных направлений использования органо-золей наночастиц металлов являются 2D и 3D печатные технологии электроники и фотоники [3—5]. Однако на органо-золь металла (чернила, краску) в бесконтактных печатных (ink-jet) технологиях накладываются определенные ограничения не только по вязкости (1—15 сП), поверхностному натяжению (25—50 мН/м) и размерам наночастиц 5—50 нм, но и самое главное — по массовому содержанию: наночастиц должно быть не менее 20—60 %, а в отдельных случаях и 80 % [6, 7]. Получить дисперсии наночастиц с таким огромным содержанием металла за одну стадию практически невозможно. Дополнительные перспективы получения высококонцентрированных органо-золей благородных металлов открывает предварительное экстракционное концентрирование ионов металлов обратномицеллярными растворами [8, 9]. При использовании экстракции значительно расширяется сырьевой источник, поскольку селективное извлечение и концентрирование мицеллами дает возможность использования в том числе и бедного техногенного сырья. Кроме того, мицеллярный экстракт может служить удобной средой для восстановления ионов металлов и получения дисперсий наночастиц с узким распределением по размерам [10, 11]. После синтеза наночастиц можно провести их дополнительное концентрирование (например, неводным электрофорезом [12]) с суммарным коэффициентом концентрирования до 10^4 . В результате исходную концентрацию металла (10^{-5} М) можно увеличить до требуемой в печатных технологиях [13].

Для концентрирования анионных комплексов благородных металлов Pt(IV), Au(III) и Pd(II) из кислых сульфатно-хлоридных сред успешно применяется экстракционное извлечение обратными мицеллами Triton N-42 [14—16]. Несомненный интерес для процессов концентрирования представляют также смешанные обратные мицеллы оксиэтилированного Triton N-42 и анионного АОТ, поскольку введение АОТ в мицеллы позволяет значительно увеличить поверхностный заряд образующихся наночастиц [13, 17], что дает возможность провести их электрофоретическое концентрирование [12]. В процессе экстракционного извлечения вместе с комплексными анионами металлов в мицеллы переходит и вода [18], поэтому эффективность извлечения, размер образующихся наночастиц, их электрофоретическая подвижность и стабильность определяются не только размером и формой обратных мицелл, но и структурой их водных полостей.

Микроструктуру воды в обратных мицеллах наиболее часто исследуют методом ИК спектроскопии по полосе валентных колебаний воды $\nu(\text{OH})$ [19—26]. Асимметричность и большую ширину $\nu(\text{OH})$ связывают с существованием различных ассоциатов воды [24—27], а ее контур обычно описывают симметричными компонентами гауссовой формы, при этом каждой рассчитанной полосе отвечает определенный тип ассоциатов воды [19—26, 28—30]. Несмотря на упрощенность такое рассмотрение позволяет описать состояние воды в обратных мицеллах и проследить изменение вкладов определенных типов воды в зависимости от различных факторов. Число и положение (частота) полос, составляющих контур $\nu(\text{OH})$ мицеллярной воды, напрямую связаны со строением молекулы ПАВ, особенно ее полярной части, поэтому микроструктура водных полостей смешанных мицелл очень мало изучена [31] и количественного описания для нее не было предложено.

Цель работы заключалась в исследовании структуры водных полостей смешанных обратных мицелл Triton N-42 и АОТ при экстракции анионных хлоридных комплексов Pt(IV) и Au(III) из кислых сульфатно-хлоридных сред методом ИК-Фурье спектроскопии и рассмотрении влияния свойств воды в обратных мицеллах на их экстракционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. В качестве мицеллообразующих ПАВ использовали оксиэтилированный нонил-фенол со степенью оксиэтилирования 4 — Triton N-42 (Sigma) и анионный АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) фирмы Aldrich (96 %). Смешанные мицеллы двух типов состояли из базового (основного) ПАВ и сопутствующего (со-ПАВ): 1) Triton N-42+АОТ (со-ПАВ) и 2) АОТ+Triton N-42 (со-ПАВ) в *n*-декане. Мицеллярные растворы имели постоянную концентрацию по основному ПАВ (0,25 моль/л) и переменную концентрацию по со-ПАВ (до 0,25 моль/л). Triton N-42 и АОТ выдерживали над Al_2O_3 в течение 2—3 месяцев для удаления примесей воды. Растворитель *n*-декан квалификации Ч сушили Al_2O_3 и дважды перегоняли.

Соляная кислота и сульфат натрия были квалификации ОсЧ; исчерпываемая фаза содержала 3 моль/л HCl + 3,5 моль/л Na_2SO_4 .

Мицеллярную экстракцию проводили в условиях "мягкого" перемешивания пропеллерной мешалкой в течение 30 мин; водный раствор во избежание образования устойчивых эмульсий всегда был непрерывной фазой. Соотношение объемов исчерпываемой водной фазы к органической составляло 5:1. Равновесие устанавливалось за несколько минут.

Методы. ИК спектры в средней (4000—940 cm^{-1}) области регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000 (32 скана, разрешение 4 cm^{-1}) в кюветах CaF_2 толщиной $l = 0,11$ мм. Предварительная обработка спектров включала в себя вычитание поглощения растворителя (*n*-декана) и молекул Triton N-42 [28—30].

Разложение полосы валентных колебаний воды (3800—3000 cm^{-1}) на составляющие полосы гауссовой формы проводили в программе PeakFit. Долевое распределение типов воды обычно рассчитывают, используя площади под контурами гауссовых полос [19—26]. Однако с усилением водородных связей в ассоциатах воды понижается частота их ОН колебаний и соответственно возрастает интенсивность поглощения [32]. В области частот ν_0 от 3670 до 3300 cm^{-1}

интегральная интенсивность поглощения осциллятором $F(\nu_i)$ возрастает в 30 раз; поэтому для нахождения долевого распределения ассоциатов воды необходимо учесть их различную интенсивность поглощения. Для расчета факторов интенсивности $F(\nu_i)$ мы использовали корреляцию, установленную Ю.А. Ефимовым и Ю.И. Наберухиным [33] для водородных связей в воде: $F(\nu_i) = 1 + k(\nu_0 - \nu_i)$, где $\nu_0 = 3670 \text{ см}^{-1}$; ν_i — частота полосы ассоциата воды; $k = 0,0913 \text{ см}$. Интенсивность поглощения каждого типа воды определялась делением площади под контуром гауссовой полосы на соответствующий фактор интенсивности $F(\nu_i)$.

Долю воды каждого типа (P_i) рассчитывали как отношение площади гауссовой полосы (A_i) к сумме площадей всех полос, составляющих контур $\nu(\text{OH})$, с учетом соответствующих факторов интенсивности ($F(\nu_i)$): $P_i = \frac{A_i / F(\nu_i)}{\sum_i A_i / F(\nu_i)}$ [29, 30].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экстракционное извлечение анионных комплексов металлов обусловлено наличием ассоциатов гидратированного протона в водных полостях обратных мицелл Triton N-42 [34] и подчиняется общим закономерностям экстракции галогенидных комплексов металлов по гидратно-сольватному механизму [18]. Наиболее подходящей средой (по кислотнo-солевому фону) для мицеллярного концентрирования являются водные растворы, насыщенные по сульфату натрия. В таких экстракционных системах формируются мицеллы с низким содержанием воды (0,7 об.%) и большими числами агрегации (около 400) [35], и достигаются высокие коэффициенты концентрирования Pt(IV) до $\sim 10^3$ [15] и Au(III) до $\sim 10^4$ (с учетом электрофоретического концентрирования) [12]; поэтому экстракционное извлечение комплексных анионов смешанными мицеллами Triton N-42 и АОТ проводили из растворов постоянного состава с высоким кислотнo-солевым фоном (3 моль/л HCl + 3,5 моль/л Na₂SO₄).

При введении анионного АОТ в качестве со-ПАВ в обратные мицеллы оксиэтилированного Triton N-42 происходит частичное подавление экстракции анионных хлоридного и бромидного комплексов Pt(IV) [18] и хлоридного комплекса Au(III) [12] из кислых сульфатно-хлоридных растворов. Ухудшение извлечения анионных комплексов металлов смешанными мицеллами обусловлено частичной компенсацией положительного заряда водных полостей обратных мицелл и изменением условий гидратации обменивающихся ионов. В связи с этим рассмотрим микроструктуру водных полостей обратных мицелл при экстракционном извлечении смешанными обратными мицеллами Triton N-42 и АОТ.

ИК спектры мицеллярной воды в области 3800—3000 см^{-1} при экстракции простыми и смешанными обратными мицеллами Triton N-42 и АОТ приведены на рис. 1, а и б. С увеличением

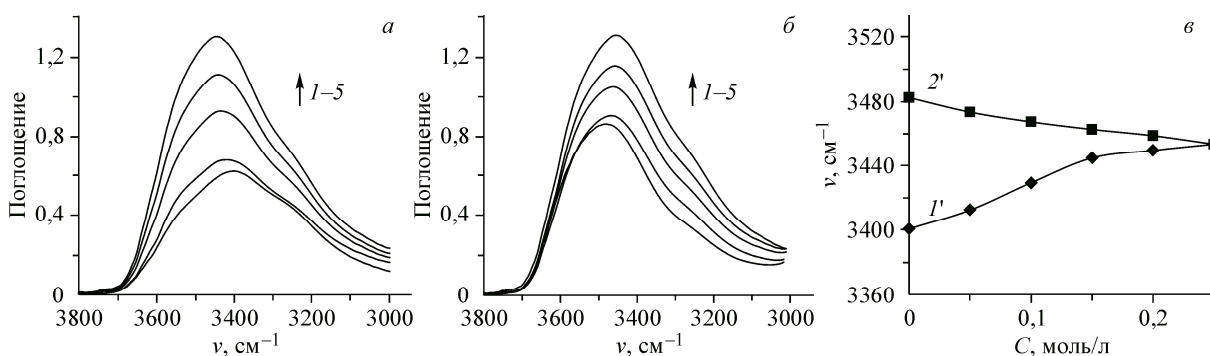


Рис. 1. ИК спектры мицеллярной воды в смешанных мицеллах Triton N-42+АОТ (со-ПАВ) (а); АОТ+Triton N-42 (со-ПАВ) (б) и сдвиг максимума $\nu(\text{OH})$ мицеллярной воды при экстракции из кислых сульфатно-хлоридных сред в зависимости от концентрации со-ПАВ (М): 0,05 (1), 0,1 (2), 0,15 (3), 0,2 (4) и 0,25 (5); Triton N-42+АОТ (со-ПАВ) (1'), АОТ+Triton N-42 (со-ПАВ) (2')

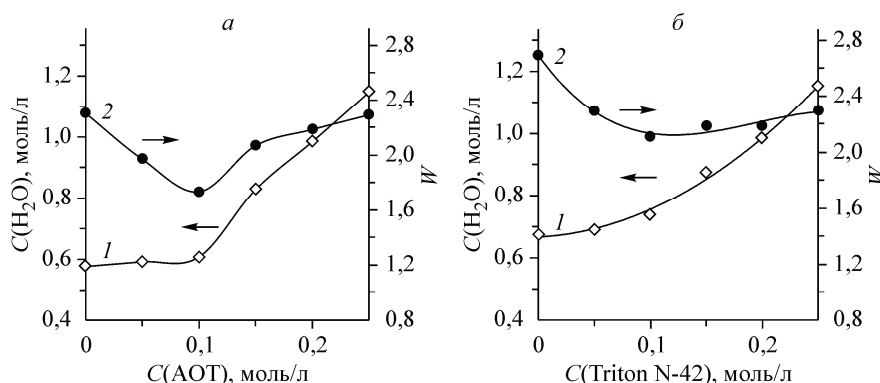


Рис. 2. Концентрация воды $C(\text{H}_2\text{O})$ (1) и параметр W (2) в экстракционных системах в зависимости от концентрации со-ПАВ: АОТ (а) и Triton N-42 (б)

концентрации со-ПАВ происходит смещение положения максимума $\nu(\text{OH})$ воды (см. рис. 1, в). При добавлении АОТ (со-ПАВ) в мицеллярный раствор Triton N-42 происходит смещение максимума полосы $\nu(\text{OH})$ в высокочастотную область, а при добавлении Triton N-42 к раствору АОТ — в низкочастотную область. Наблюдаемые изменения, по-видимому, связаны с различным состоянием воды в полярных ядрах смешанных мицелл.

Общее содержание воды в экстрактах. Интегральная интенсивность валентных колебаний мицеллярной воды $A_{\text{H}_2\text{O}}$ линейно увеличивается с ростом содержания воды. По калибровочной зависимости для мицеллярных растворов, приготовленных инъекционной сольubilизацией воды ($A_{\text{H}_2\text{O}} = 349,1 \times C(\text{H}_2\text{O})$ ($R^2 = 0,99$)), рассчитаны концентрации воды в экстрактах и параметры $W = C(\text{H}_2\text{O})/C(\text{Triton N-42} + \text{АОТ})$, равные отношению молярных концентраций воды и ПАВ в мицеллярной фазе (рис. 2).

Концентрация воды в экстрактах (см. рис. 2, кривые 1) составляет $\sim 0,6$ — $0,7$ моль/л при низких концентрациях со-ПАВ, а с ростом концентрации со-ПАВ выше $0,1$ моль/л линейно увеличивается почти в 2 раза и достигает $\sim 1,2$ моль/л. Суммарная концентрация ПАВ в смешанных мицеллах увеличивается с ростом концентрации со-ПАВ, поэтому параметр W уменьшается (см. рис. 2, кривые 2) при низких концентрациях со-ПАВ, а при концентрациях со-ПАВ выше $0,1$ моль/л увеличивается.

Таким образом, при низких концентрациях со-ПАВ (до $0,1$ моль/л) постоянство кислотно-солевого фона исчерпываемой фазы, насыщенной по сульфату натрия (3 моль/л $\text{HCl} + 3,5$ моль/л Na_2SO_4), при экстракции смешанными обратными мицеллами Triton N-42 и АОТ обеспечивает низкое содержание воды в экстрактах, а следовательно, и высокую степень концентрирования. При концентрациях со-ПАВ выше $0,1$ моль/л содержание воды в экстрактах существенно увеличивается, что ведет к снижению степени концентрирования.

Типы ассоциатов воды в простых и смешанных обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ. Мицеллярная вода, независимо от типа мицеллообразующего ПАВ, делится на свободную (объемную) и связанную с полярными группами молекул ПАВ (гидратную) воду. Гидратная вода включает в себя все типы ассоциатов воды, связанных с какой-либо частью полярных групп молекул ПАВ, распределение которых зависит от типа ПАВ, его концентрации, общего содержания воды, состава водных полостей и типа растворителя. В смешанных обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ молекулы воды могут быть связаны как с полярными группами неионного Triton N-42, так и анионного АОТ, поэтому гидратная вода в смешанных мицеллах содержит все типы гидратной воды, характерные для простых мицелл Triton N-42 и АОТ.

Для рассмотрения свойств воды в растворах анионного АОТ [19—22] обычно выделяют четыре компонента, две из которых связаны с гидратной водой. Гидратную воду обычно разделяют на воду, связанную с сульфатными группами, и воду, связанную с противоионами, в качестве которых выступают катионы натрия. Следует отметить, что молекулы воды, связан-

Отнесение гауссовых полос при разложении контура полосы валентных колебаний воды в простых и смешанных обратных мицеллах Triton N-42 и AOT

№	ν , см^{-1}	$F(\nu_i)$	Отнесение	Тип воды
1	3628 ± 6	4,93	Между углеводородных цепей	$P_{\text{захв}}$, захваченная
2	3563 ± 4	10,77	Связанная с $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (Triton N-42) и $-\text{SO}_3^-$ (AOT) группами	$P_{\text{гидр1}}$, гидратная
3	3459 ± 4	20,26	Несвязанная с полярными группами молекул Triton N-42 и AOT	$P_{\text{об}}$, объемная
4	3307 ± 5	34,14	Связанная с $-\text{CH}_2-\text{OH}$ (Triton N-42) группами и вторично связанная с $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ (Triton N-42) и $-\text{SO}_3^-$ (AOT) группами	$P_{\text{гидр2}}$, гидратная

ные с противоионами, по отношению к сульфатной группе будут формировать вторично связанную воду, поэтому гидратную воду мы будем рассматривать только как связанную с сульфатной группой. Кроме того, помимо объемной и гидратной воды, для мицелл AOT характерен небольшой вклад воды, захваченной между его углеводородными цепями.

Ранее [28—30] мы показали, что в обратных мицеллах Triton N-42 полоса валентных колебаний воды хорошо описывается суммой трех компонент, однако для удобства сопоставления свойств воды с другими мицеллярными системами (AOT, Triton N-42 + AOT) по аналогии с AOT дополнительно была выделена вода, захваченная между углеводородными цепями. Гидратная вода в обратных мицеллах оксиэтилированного Triton N-42 также описывается двумя компонентами, одна из которых относится к воде, связанной с оксиэтильными группами, а вторая — к воде, связанной с гидроксильными группами и вторично связанной с оксиэтильными группами.

Таким образом, для простых и смешанных мицелл Triton N-42 и AOT было выделено четыре типа воды (см. таблицу, рис. 3): $3628 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{захв}}$, мономерная), $3563 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{гидр1}}$, гидратная), $3459 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{об}}$, объемная) и $3307 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{гидр2}}$, гидратная). Отметим, что доли различных типов гидратной воды для каждого ПАВ в отдельности выделить не удалось из-за близкого расположения максимумов гауссовых полос, найденных для простых мицелл Triton N-42 и AOT. Доли $P_{\text{гидр1}}$ и $P_{\text{гидр2}}$ составляют суммарную долю гидратной воды $P_{\text{гидр}}$ ($P_{\text{гидр}} = P_{\text{гидр1}} + P_{\text{гидр2}}$).

Высокочастотная компонента $3628 \pm 6 \text{ см}^{-1}$ относится к молекулам захваченной воды ($P_{\text{захв}}$), которая находится в неполярном окружении и отделена от водного ядра мицеллы ориен-

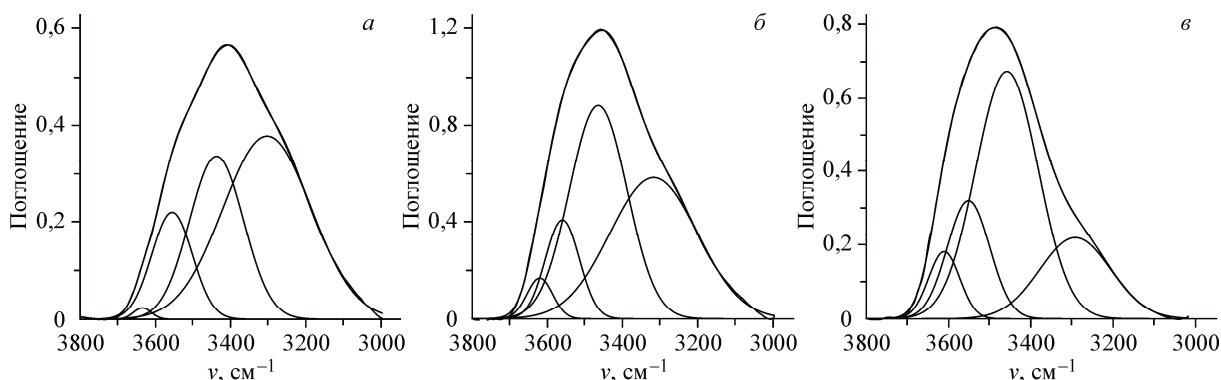


Рис. 3. Разложение контура $\nu(\text{OH})$ мицеллярной воды на составляющие компоненты гауссовой формы при экстракции из кислых сульфатно-хлоридных растворов простыми и смешанными обратными мицеллами. Состав мицеллярной фазы: 0,25 моль/л Triton N-42 (а); 0,25 моль/л Triton N-42 + 0,25 моль/л AOT (б); 0,25 моль/л AOT (в)

тированными углеводородными цепями молекул АОТ (или Triton N-42) [19—22]. Компонента $3563 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ относится к связанным водородной связью молекулам воды, которые проникают в поверхностный слой мицеллы. Это молекулы воды ($P_{\text{гидр1}}$), связанные с кислородными атомами сульфонатных групп [19—22] молекул АОТ и оксиэтильных групп молекул Triton N-42 [28—30]. В спектре объемной воды [35, 36] максимум $\nu(\text{OH})$ расположен вблизи 3420 см^{-1} , поэтому среднюю гауссову компоненту при $3459 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ относят к свободной (объемной) воде ($P_{\text{об}}$), молекулы которой образуют между собой сильные водородные связи, не взаимодействуя с полярными группами молекул Triton N-42 и АОТ [19—22, 28—30]. Низкочастотная компонента $3307 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ ($P_{\text{гидр2}}$) обусловлена колебаниями молекул воды, образующими Н-связи с гидроксильной группой и с уже гидратированными кислородными атомами оксиэтильных (Triton N-42) и сульфонатных (АОТ) групп, тем самым, формируя второй гидратный слой полярных групп [28—30].

Распределение воды при экстракции простыми и смешанными мицеллами Triton N-42 и АОТ. Распределение ассоциатов воды, рассчитанное с учетом используемых отнесений и соответствующих факторов интенсивности (см. таблицу), в смешанных мицеллах в зависимости от концентрации со-ПАВ представлено на рис. 4.

Доля объемной воды $P_{\text{об}}$ в мицеллярных растворах первого типа (Triton N-42 + АОТ (со-ПАВ)) увеличивается с 32 до 45 %, а затем не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации со-ПАВ выше 0,1 моль/л, в то время как $P_{\text{об}}$ в растворах второго типа (АОТ + Triton N-42 (со-ПАВ)) не зависит от концентрации Triton N-42 и составляет 42—46 %. Доля гидратной воды $P_{\text{гидр1}}$ (25—30 %) слабо зависит от состава обратномицеллярных растворов, в то время как $P_{\text{гидр2}}$ уменьшается от 35 до 25 % с ростом концентрации АОТ и увеличивается от 10 до 25 % с ростом концентрации Triton N-42. Доля "мономерной" воды $P_{\text{захв}}$ составляет всего 3—6 % в растворах первого типа и резко падает с ростом концентрации Triton N-42 (от 23 до 6 %) в растворах второго типа, что, по-видимому, связано со строением углеводородной части молекулы АОТ (наличие двух углеводородных хвостов). Суммарная доля гидратной воды $P_{\text{гидр}}$ ($P_{\text{гидр}} = P_{\text{гидр1}} + P_{\text{гидр2}}$) уменьшается с ростом концентрации АОТ (со-ПАВ) и возрастает с увеличением концентрации Triton N-42 (со-ПАВ).

При экстракции простыми мицеллами Triton N-42 из сульфатно-хлоридных сред состава 3 моль/л HCl + 3,5 моль/л Na₂SO₄ доля объемной воды $P_{\text{об}}$ составляет 32 %, а гидратной $P_{\text{гидр}}$ — 65 % (см. рис. 4, а), в то время как при экстракции простыми мицеллами АОТ $P_{\text{об}}$ достигает 42 %, а $P_{\text{гидр}}$ составляет 35 % (см. рис. 4, б). При этом коэффициент распределения Au(III) в мицеллах Triton N-42 достигает 150 [10], в то время как в случае мицелл АОТ составляет всего 9,0 [12].

В смешанных мицеллах Triton N-42 + АОТ (со-ПАВ) с ростом концентрации АОТ коэффициент распределения Au(III) линейно уменьшается почти в 2 раза от 150 до 90 [12]. При низ-

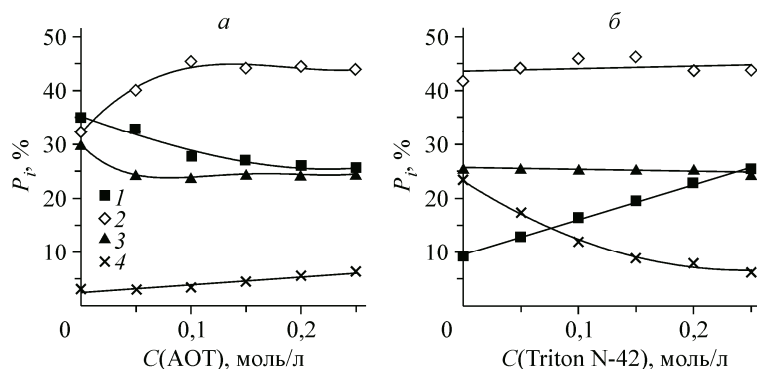


Рис. 4. Распределение ассоциатов воды (P_i) по типам в смешанных обратных мицеллах Triton N-42 и АОТ при экстракции из кислых сульфатно-хлоридных растворов в зависимости от концентрации со-ПАВ: $P_{\text{гидр2}}$ (1), $P_{\text{об}}$ (2), $P_{\text{гидр1}}$ (3), $P_{\text{захв}}$ (4)

ких концентрациях АОТ (со-ПАВ) происходит наиболее резкое падение коэффициентов распределения хлоридного и бромидного комплексов Pt(IV) от 6,0 и 85 до малых значений соответственно [18], что соответствует наибольшему увеличению доли объемной воды $P_{об}$ и наибольшему уменьшению долей гидратной воды $P_{гидр1}$, $P_{гидр2}$ и $P_{гидр}$ (см. рис. 4, а). Дальнейшее увеличение концентрации АОТ (выше 0,1 моль/л) слабо влияет на коэффициент распределения Pt(IV) [18], при этом доли объемной и гидратной воды меняются незначительно.

Следовательно, подавление экстракции хлоридного комплекса Au(III) [12] и анионных комплексов Pt(IV) [18] при экстракции смешанными мицеллами Triton N-42 + АОТ (со-ПАВ) обусловлено наряду с частичной компенсацией положительного заряда водных полостей обратных мицелл Triton N-42 существенным ростом доли объемной воды и уменьшением доли гидратной воды ($P_{гидр1}$, $P_{гидр2}$ и $P_{гидр}$), особенно при низких концентрациях АОТ.

В соответствии с гидратно-сольватным механизмом экстракции [38] уменьшение доли объемной воды и увеличение гидратной способствуют улучшению экстракции. В смешанных мицеллах АОТ + Triton N-42 (со-ПАВ) коэффициент распределения Au(III) линейно увеличивается от 9,0 до 90 с увеличением концентрации Triton N-42 [12], при этом доля объемной воды $P_{об}$ и гидратной воды типа $P_{гидр1}$ не изменяются, а гидратной воды типа $P_{гидр2}$ и $P_{гидр}$ увеличиваются (см. рис. 4, б), кроме того, увеличение извлечения, по-видимому, также обусловлено ростом концентрации гидратированного протона в водных полостях обратных мицелл.

Таким образом, при экстракции смешанными мицеллами Triton N-42 и АОТ из растворов с постоянным высоким сульфатно-хлоридным фоном доля объемной воды увеличивается с ростом концентрации анионного АОТ, а гидратной — с ростом концентрации неионного Triton N-42. В целом, полученные закономерности распределения объемной и гидратной воды, наряду с компенсацией положительного заряда в полостях смешанных мицелл, объясняют полученные ранее данные по экстракции анионных комплексов Pt(IV) и Au(III) из кислых сульфатно-хлоридных сред по гидратно-сольватному механизму.

На основании проведенного исследования для получения концентрированных органоzeлей металлов экстракционно-электрофоретическим способом целесообразно использовать следующую последовательность стадий: 1) экстракцию анионных комплексов металлов обратными мицеллами Triton N-42 из кислых сульфатно-хлоридных сред с высоким содержанием сульфата натрия; 2) введение в экстракты в качестве со-ПАВ АОТ для формирования смешанных мицелл; 3) восстановление ионов до наночастиц с высоким поверхностным зарядом; 4) электрофоретическое концентрирование. Особенность данного подхода заключается в проведении всех операций на основе единой и достаточно изученной идеологии мицеллярного нанореактора. Рекомендуемая схема обеспечит более высокое извлечение и концентрирование благородных металлов из сред сложного состава с низким содержанием целевого компонента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовано распределение объемной и связанной с полярными группами молекул ПАВ воды при экстракционном извлечении анионных комплексов Au(III) и Pt(IV) из кислых сульфатно-хлоридных растворов постоянного состава (3 моль/л HCl + 3,5 моль/л Na₂SO₄) смешанными обратными мицеллами Triton N-42 + АОТ. Установлена зависимость экстракционной способности от содержания объемной и связанной воды в мицеллах.

Данная работа является первым этапом в исследовании мицеллярной структуры при экстракции смешанными мицеллами. Цель дальнейших исследований заключается в исследовании состояния гидратированного протона в полярных ядрах смешанных обратных мицелл методом ИК спектроскопии, а также в определении размера и формы смешанных мицелл методами статического и динамического рассеяния света.

Авторы выражают благодарность Н.И. Алфёровой за съемку ИК спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, № 15-13-00080.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Capek I.* // Adv. Colloid Interface Sci. – 2004. – **110**, N 1-2. – P. 49 – 74.
2. *Eastoe J., Hollamby M.J., Hudson L.* // Adv. Colloid Interface Sci. – 2006. – **128-130**. – P. 5 – 15.
3. *Subramanian V.* Printed Electronics. In: The chemistry of inkjet inks / Ed. S. Magdassi. – Singapore: World Scientific, 2010. – P. 283 – 318.
4. *Blosi M., Albonetti S., Gatti F., Baldi G., Dondi M.* // Dyes and Pigments. – 2012. – **94**, N 2. – P. 355.
5. *Oh S.W., Kim C.W., Cha H.J., Pal U., Kang Y.S.* // Advanced Materials. – 2009. – **21**, N 48. – P. 4987 – 4991.
6. *Comiskey B., Albert J.D., Yoshizawa H., Jacobson J.* // Nature. – 1998. – **394**. – P. 253 – 255.
7. *Hayes R.A., Feenstra B.J.* // Nature. – 2003. – **425**. – P. 383 – 385.
8. *Akita S., Yang L., Takeuchi H.* // Hydrometallurgy. – 1996. – **43**, N 1-3. – P. 37 – 46.
9. *Lu W., Lu Y., Liu F., Shang K., Wang W., Yang Y.* // J. Hazardous Mater. – 2011. – **186**, N 2-3. – P. 2166 – 2170.
10. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Булавченко О.А., Татарчук В.В., Петрова Н.И. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 12. – С. 2220 – 2225.
11. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Татарчук В.В. // Журн. неорганической химии. – 2008. – **53**, № 2. – С. 373 – 378.
12. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Arymbaeva A.T.* // Sep. Sci. Technol. – 2011. – **46**, N 1. – P. 54 – 63.
13. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N.* // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**, N 42. – P. 16365 – 16369.
14. *Bulavchenko A.I., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Sep. Sci. Technol. – 1995. – **30**, N 2. – P. 239 – 246.
15. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // Analyst. – 1997. – **122**, N 3. – P. 227 – 232.
16. Булавченко А.И., Татарчук В.В., Булавченко О.А., Арымбаева А.Т. // Журн. неорганической химии. – 2005. – **50**, № 5. – С. 862 – 866.
17. *Bulavchenko A.I., Popovetsky P.S.* // Langmuir. – 2010. – **26**, N 2. – P. 736 – 742.
18. *Bulavchenko A.I., Podlipskaya T.Yu., Batishcheva E.K., Torgov V.G.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 20. – P. 4821 – 4826.
19. *Li Q., Li T., Wu J., Zhou N.* // J. Colloid Interface Sci. – 2000. – **229**, N 1. – P. 298 – 302.
20. *Zhou N., Li Q., Wu J. et al.* // Langmuir. – 2001. – **17**, N 15. – P. 4505 – 4509.
21. *Yuan S.-L., Zhou G.-W., Xu G.-Y., Li G.-Z.* // J. Dispers. Sci. Technol. – 2004. – **25**, N 6. – P. 733 – 739.
22. *Zhou G.-W., Li G.-Z., Chen W.-J.* // Langmuir. – 2002. – **18**, N 12. – P. 4566 – 4571.
23. *Neuman R.D., Park S.J.* // J. Colloid Interface Sci. – 1992. – **152**, N 1. – P. 41 – 53.
24. *Boissiere C., Brubach J.B., Mermet A. et al.* // J. Phys. Chem. B. – 2002. – **106**, N 5. – P. 1032 – 1035.
25. *Jain T.K., Varshney M., Maitra A.* // J. Phys. Chem. – 1989. – **93**, N 21. – P. 7409 – 7416.
26. *González-Blanco C., Rodríguez L.J., Velázquez M.M.* // J. Colloid Interf. Sci. – 1999. – **211**, N 2. – P. 380 – 386.
27. Карякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. – М.: Наука, 1973.
28. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 242 – 250.
29. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 997 – 1005.
30. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2011. – **52**, № 5. – С. 1006 – 1010.
31. *Li Q., Li T., Wu J.* // J. Phys. Chem. B. – 2000. – **104**, N 38. – P. 9011 – 9016.
32. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
33. *Efitov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I.* // Mol. Phys. – 2004. – **102**. – P. 1407 – 1414.
34. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И. // Журн. структур. химии. – 2016. – **57**, № 8. – С. 1657 – 1663.
35. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 5. – С. 904 – 909.
36. *Bey Temsamani M., Maeck M., El Hassani I., Hurwitz H.D.* // J. Phys. Chem. B. – 1998. – **102**, N 18. – P. 3335 – 3340.
37. *Freda M., Onori G., Paciaroni A., Santucci A.* // J. Molecular Liquids. – 2002. – **101**, N 1-3. – P. 55 – 68.
38. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин А.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. – М.: Наука, 1973.