

С.О.Кенжетаева¹, С.Ш.Абдыгалимова², С.Е.Дюсембаева²,
А.В.Омашева¹, Л.М.Сугралина¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
²ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева», Караганда
E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru; hmi2009@mail.ru

Сравнение экстракционной способности некоторых аминов

Исследованы экстракционные свойства некоторых аминов и возможность их применения для извлечения редких и благородных металлов. Изучено влияние природы и концентрации кислот на процесс извлечения металла предлагаемым экстрагентом, а также влияние различных факторов на процесс экстракции. Проведен сравнительный анализ экстракционной способности предлагаемых реагентов. Установлено, что на экстракционную способность полученных аминов влияет их основность и длина углеводородного радикала.

Ключевые слова: амины, алкиламины, основность, экстрагенты, экстракционная способность, экстракция редких и благородных металлов.

Для извлечения редких и благородных металлов экстракционным способом применяют различные органические основания [1, 2]. Причем разработаны экономически эффективные технологические схемы извлечения многих редких и радиоактивных элементов, основанные на экстракции аминами и четвертичными аммониевыми основаниями.

Ранее нами были синтезированы высшие алкиламины: втордециламин, второктадециламин, вторгексиламин и втортетрадециламин [3]. Для выяснения закономерности влияния строения аминов на экстракционную способность их солей в литературе [1] последние рассматриваются как нуклеофильные экстрагенты. Из этого следует, что такие экстрагенты образуют экстрагирующиеся соединения с кислотами и солями металлов вследствие возникновения донорно-акцепторной связи между анионом экстрагента, обладающим основными свойствами, и электрофильными атомами экстрагируемых соединений. Исходя из сказанного выше связь соли амина с экстрагируемой кислотой можно представить как $\text{АминНА} : \vec{HA}$, а с экстрагируемой солью металла — $\text{АминНА} : \vec{MeAm}$. Прочность таких связей, а значит и прочность экстрагирующихся соединений, должна возрастать с ростом электронодонорной способности (нуклеофильности) аниона соли амина. Поэтому можно утверждать, что нуклеофильность аниона соли амина определяет прочность экстрагирующегося соединения и соответственно экстракционную способность аминов различного строения.

Известно, что электронодонорная способность реакционного центра нуклеофильных реагентов увеличивается с ростом положительного индукционного эффекта заместителей, который приводит к сдвигу электронной плотности в сторону этого центра; отрицательный индукционный эффект приводит к оттягиванию электронов от нуклеофильного центра к заместителю и соответственно к снижению нуклеофильности реагента. Замещение атома водорода, присоединенного к азоту, алкильными цепочками приводит к повышению нуклеофильности анионов солей синтезированных первичных аминов и росту экстракционной способности последних.

При извлечении солей металлов аминами из растворов сильных кислот уже при небольших концентрациях ($\sim 0,1$ м) кислоты в водной фазе весь амин в органической фазе находится в виде соли. Различия в величинах констант нейтрализации не имеют значения для оценки полноты превращения амина в соль, если эти константы превышают 10^3 – 10^4 . Поскольку амины используются в нашем случае для экстракции ReO_4^- (анионообменный механизм), привлекает количественная сторона реакций нейтрализации, так как равновесие реакций анионообменной экстракции определяется соотношением констант экстракции этих кислот по реакциям нейтрализации.

Обычно константы экстракции зависят от различных факторов, связанных со строением аминов. Изменения подвижности электронной пары у атома азота, вызванные индукционными эффектами заместителей, оказывают влияние на прочность соединений. В изучаемых системах индукционные эффекты первичных алкиламинов мало различаются, более сильное влияние на $\lg K_{\text{НА}}$ оказывают стерические факторы, и практически полностью определяют величину констант равновесия реакций

экстракции кислот. При экстракции минеральных кислот алкиламинами протоны кислоты полностью переходят к атому азота амина. Соль амина можно рассматривать как ионную пару, энергия связи в которой обусловлена электростатическим притяжением ионов. Уменьшение числа углеводородных цепочек, присоединенных к атому азота, способствует сближению катиона и аниона в образующейся ионной паре соли. В синтезированных аминах вследствие благоприятных стерических факторов энергия образования и константы устойчивости солей алкиламинов, и соответственно константы экстракции кислот по реакции нейтрализации изменяются в последовательности: вторгексиламин > втордециламин > втортетрадециламин > второктадециламин.

Рассмотрено влияние структурных факторов на кажущуюся основность синтезированных аминов. Её определяли двухфазным потенциометрическим титрованием. Для синтезированных аминов не наблюдается сильных изменений pK_{a} , что соответствует стерическим затруднениям около атома азота. Из этого следует, что для синтезированных алкиламинов основность мало изменяется с увеличением длины алкильных цепочек. Электронные факторы не имеют здесь значения, поскольку по основности амины не различаются, вследствие этого можно ожидать изменения константы экстракции в связи с различными стерическими факторами.

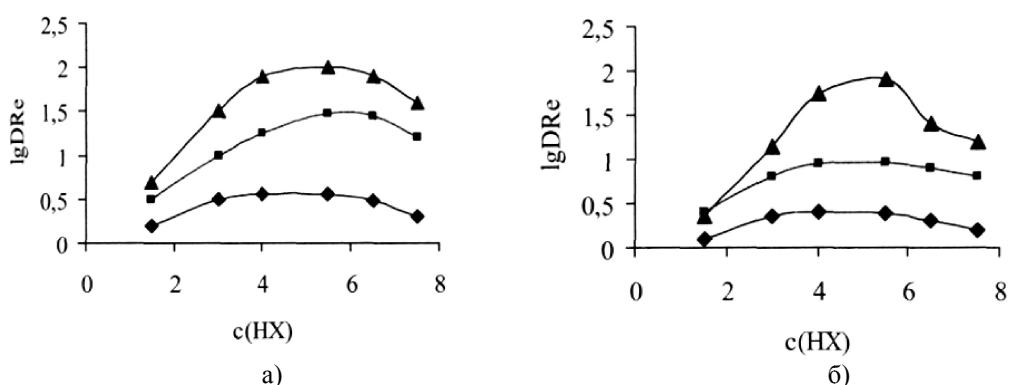
Экстракцию металлов аминами часто проводят в присутствии минеральных кислот. Поэтому в данной работе исследовали влияние природы и концентрации кислот.

Экстракция кислот солями аминов по реакции присоединения приводит к связыванию анионов соли, участие которых необходимо для извлечения анионных комплексов или нейтральных молекул солей металлов. Вследствие этого увеличение экстракции кислоты отрицательно влияет на экстракцию других комплексов из растворов.

Конкуренция экстрагирующихся кислот тем сильнее, чем выше нуклеофильность их анионов. Поэтому извлечение солей металлов из растворов кислот с анионами высокой нуклеофильности ($H > 2$) может производиться достаточно эффективно только при низких концентрациях последних, когда эти кислоты еще относительно мало связывают соль амина [1]. H_2SO_4 связывает большую часть соли амина уже при кислотности ~ 1 н. Из растворов кислот с анионами меньшей нуклеофильности ($H \leq 1$) извлечение солей металлов может производиться и при относительно высоких кислотностях водной фазы, так как конкуренция таких кислот за экстрагент — соль амина — для них сравнительно невелика. Учет связывания солей аминов кислотами очень важен для объяснения количественных закономерностей экстракции солей металлов солями аминов. Правильное понимание закономерностей экстракции кислот является основой для исследования реакции солей металлов.

В связи с изложенным выше проведено исследование экстракционной способности синтезированных аминов по отношению к рению из сернокислых, солянокислых и азотнокислых растворов. Изучены зависимости коэффициентов распределения рения (VII) от природы и концентрации указанных кислот.

Ниже на рисунке представлены графики зависимости коэффициентов распределения рения (D_{Re}) от кислотности минеральной кислоты при экстракции алифатическими первичными аминами.

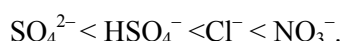


а — втордециламин; б — вторгексиламин; 1 — экстракция из H_2SO_4 ;
2 — экстракция из HCl ; 3 — экстракция из HNO_3

Рисунок 1. Влияние концентрации минеральной кислоты на коэффициенты распределения рения при экстракции алкиламинами

Закономерности экстракции рения (VII) из растворов минеральных кислот определяются двумя факторами. С одной стороны, увеличение концентрации минеральной кислоты сопровождается повышением содержания в водной фазе ионов H^+ , участвующих в экстракции рения, т.е. способствует росту коэффициентов его распределения. Но с другой — экстракция из минеральной кислоты приводит к связыванию экстрагента, и при достаточно высоких концентрациях минеральной кислоты это оказывает решающее значение. В результате зависимость D_{Re} от концентрации минеральной кислоты проходит через максимум. Положение максимума определяется экстрагируемостью минеральной кислоты. Экстракция ухудшается при переходе от серной кислоты к соляной и далее к азотной. Это, вероятно, связано с конкурирующим действием кислот при экстракции. Следует отметить, что экстракция алифатическими аминами из серноокислых растворов проходит почти на порядок ниже, чем из серноокислых. Из азотноокислых растворов рений извлекается с еще более низким значением D_{Re} . Обращает на себя внимание различный характер изменения экстрагируемости рения.

Таким образом, при экстракции элементов аминами из растворов с высоким содержанием солей коэффициент распределения, как правило, снижается за счет конкурирующего влияния анионов. В зависимости от природы анионов-конкурентов мешающее их влияние усиливается в ряду:



С учетом того, что в технологии чаще образуются серноокислые ренийсодержащие растворы, лабораторные испытания проводили с использованием указанных растворов. Из всех испытанных аминов наиболее эффективным для экстракции рения оказался втордециламин (ВДА). Максимальное извлечение ионов рения наблюдается при концентрации спирта в экстрагенте 1–3 %. С одной стороны, увеличение концентрации спирта способствует улучшению растворимости соли первичного амина и диссоциации ассоциатов, это приводит к увеличению эффективной концентрации амина и росту экстракции, с другой — происходит взаимодействие спирта с амином в результате образования водородных связей. Добавка спирта, способного образовывать связи с атомами водорода, присоединенных к атомам азота аминов, оказывает влияние на константы основности аминов в апротонных растворителях.

Поскольку в нашем случае первичные амины имеют по два свободных атома водорода в молекуле, наблюдается сильное влияние на основность аминов. Добавки спирта к первичным аминам могут привести к увеличению основности до ~100 раз. Если в качестве разбавителя использовать чистые спирты, то первичные амины проявят себя более сильными основаниями, чем третичные. По данным ряда авторов, в некоторых органических растворителях так же, как и в воде для алифатических аминов установлен ряд отклонений от ожидаемой из электронных представлений последовательности основности аминов разного строения. Нарушение нормальной последовательности основности аминов происходит в органических растворителях, сильно сольватирующих катионы замещенного аммония. С ростом основности полярность солей аминов увеличивается, однако основность амина, определенная в каком-либо растворителе, не является универсальной количественной характеристикой. В данном случае первичные амины обладают высокой экстракционной способностью по отношению к рению [4].

Рений экстрагируют аминами в большинстве случаев из относительно кислых растворов, при этом в таких системах амины присутствуют в виде соответствующих ионов аммония. На основании проведенных исследований нами найдено, что по способности к экстракции рения синтезированные амины различаются. При экстракции перренат-иона алкиламином удлинение углеводородной цепочки уменьшает константу, начиная с C_{12} , что связано, возможно, с «открытой» структурой соединений (удлиненность радикала от аминного азота).

Второктадециламин в широком интервале концентраций минеральной кислоты (50–600 г/л) и при использовании различных растворителей практически не экстрагирует перренат-ионы. Вероятно, это связано со строением амина. Втортетрадециламин относительно хорошо экстрагирует рений. Следует отметить, что извлечение практически возможно при концентрации амина в керосине до 1 %. При большей концентрации наблюдается помутнение водной фазы, что связано с образованием соли амина, которую трудно разрушить. Это согласуется с приведенным выше описанием влияния длины углеводородной цепочки аминов на их экстракционную способность. Понижение степени экстракции связано также с полимеризацией молекул амина. Было обнаружено, что с ростом длины цепи алкильного радикала от 6 до 10 атомов углерода извлечение элемента в органическую фазу повыша-

ется. Полученные результаты позволяют убедиться в зависимости экстракционной способности реагентов от их строения.

Список литературы

- 1 Шмидт В.С. Экстракция аминами. — М.: Атомиздат, 1970. — 312 с.
- 2 Радусhev А.В., Батуева Т.Д., Гусев В.Ю. Физико-химические свойства N',N'-диалкилгидразидов 2-этилгексановой кислоты // ЖОХ. — 2006. — Т. 76. — Вып. 8. — С. 1246–1249.
- 3 Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е., Кенжетаяева С.О. Синтез новых органических экстрагентов для извлечения рения // Материалы I-й Междунар. Российско-Казахстанской конф. по химии и химической технологии. — Томск, 2011, 26–29 апр. — С. 301–303.
- 4 Кенжетаяева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е. Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов // Вестник КарГУ. Сер. Химия. — 2011. — № 2. — С. 61–64.

С.О.Кенжетаяева, С.Ш.Абдыгалимова, С.Е.Дюсембаева,
А.В.Омашева, Л.М.Сугралина

Кейбір аминдердің экстракциялау қабілетін салыстыру

Кейбір аминдердің экстракциялық қасиеттері және оларды сирек және асыл металдарды бөліп алуға қолдану мүмкіндіктері зерттелді. Ұсынылған экстрагенттермен металдарды бөліп алу үрдісіне қышқылдар табиғаты мен концентрацияларының әсері, сонымен қатар экстракция үрдісіне әр түрлі факторлардың әсері зерттелді. Ұсынылған реагенттердің экстракциялық қабілеттіліктерінің салыстырмалы талдауы жүргізілді. Алынған аминдердің экстракциялық қабілеттіліктеріне олардың негіздігі және көмірсутектік радикалдардың ұзындығы әсер ететіні анықталды.

S.O.Kenzhetayeva, S.Sh.Abdygalimova, S.E.Dusembayeva,
A.V.Omasheva, L.M.Sugralina

Comparison of the extraction capability of some amines

The extraction properties of some amines and their potential application for the extraction of rare and precious metals were investigated. The influence of the nature and acids concentration on the metal extraction by the extractant proposed, and the impact of various factors on the extraction process were studied. A comparative analysis of the capability of the proposed extraction reagents is carried out. It was found that the extraction capability of the amines obtained is affected by their basicity and the length of the hydrocarbon radical.

References

- 1 Schmidt V.S. *Extraction by amines*, Moscow, Atomizdat, 1970.
- 2 Radushev A.V., Batueva T.D., Gusev V.Y. *J. Gen. Chem.*, 2006, 76(8), pp. 1246–1249.
- 3 Abdymalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E., Kenzhetayeva S.O. *Proceedings of 1st International Russian-Kazakhstan Conference on Chemistry and Chemical Engineering*, Tomsk, 2011, April, 26–29, pp. 301–303.
- 4 Kenzhetayeva S.O., Abdymalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dyusembayeva S.E. *KarSU Bulletin. Chemistry series*, 2011, 2, pp. 61–64.