

Н. ТИМОФЕЕВА, Х. РАНГ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

3. ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОВ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОПРЕНА И ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИЛЕНА

N. TIMOFEEVA, H. RANG. KOLLASTUMATA AMIINIDE EKSTRAKTSIOONIOMADUSED. 3. ISO-
PREENI JA PIPERULEENI DERIVAATIDE AMIINIDE EKSTRAKTSIOONIVOIME

N. TIMOFEEVA, H. RANG. STUDY OF THE EXTRACTION PROPERTIES OF UNSATURATED
AMINES. 3. EXTRACTION CAPACITY OF THE AMINES OF ISOPRENE AND PIPERILENE
DERIVATIVES

(Представил О. Эйзен)

В настоящей работе рассмотрены в сопоставлении экстракционные способности смесей непредельных аминов производных изопрена (АПИ) [1] и аминов производных пиперилена (АПП) [2], синтезированных в Институте химии АН ЭССР.

В литературе [3-9] представлен большой материал о строении и экстракционной способности аминов. Закономерности, связывающие эти две характеристики, дают возможность предсказать свойства аминов как экстрагентов.

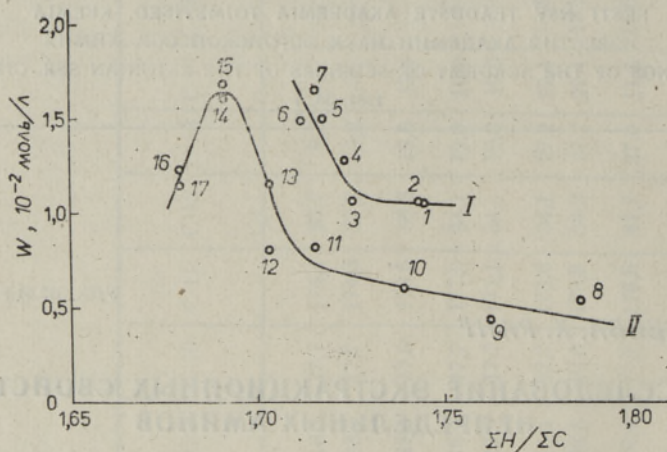
Нами сделана попытка связать экстракционную способность с характеристикой непредельных АПИ и АПП.

Рассмотренные смеси отличались по структуре: у АПИ число атомов углерода в углеводородном радикале составляло $n_C=10$; 15; 15 и 20; 20, 25 и 30; у смесей АПП $n_C=10$; 10 и 15. В случае $n_C=10$, 15 эти амины выражаются общими формулами $(C_{10}H_{17})_nNH_{3-n}$ и $(C_{15}H_{25})_nNH_{3-n}$, где $n=1, 2, 3$. Структура углеводородных радикалов R при этом тоже различна. Смесей АПИ с $R=C_{10}H_{17}^-$ содержали в основном 3,7-диметил-1,6-октадениламин, 2,7-диметил-1,6-октадениламин и циклический 1-n-ментениламин. АПИ с $R=C_{10}H_{17}^-$, $C_{15}H_{25}^-$, $C_{20}H_{33}^-$, $C_{25}H_{41}^-$ и $C_{30}H_{49}^-$ имели аналогичные структуры.

Первичные, вторичные и третичные амины АПП с $R=C_{10}H_{17}^-$ состояли в основном из 6-метил-3,7-нонадениламина. Структура аминов АПП с $R=C_{15}H_{25}^-$ аналогична.

В качестве характеристики смесей аминов использовалось отношение суммарного числа атомов водорода и углерода ($\Sigma H/\Sigma C$). Экстракционная способность оценивалась по емкости смеси аминов при насыщении. Для определения емкости 0,1 М раствора аминов в керосине использовались растворы сульфата уранила со значением pH 1. Методика проведения опытов дана в [1, 2].

На рисунке показано изменение емкости смесей АПИ и АПП при изменении $\Sigma H/\Sigma C$. Как видно, в исследованных пределах кривые этой



Зависимость емкости непредельных аминов по отношению к урану от $\Sigma H / \Sigma C$. Экстрагент — 0,1 М раствор аминов в керосине.

I — амины производных пиперилена. $n_C=10$ (1, 2); 10, 15 (3—7). Средняя молекулярная масса $M_{ср}=280$ (1), 282 (2), 315 (3), 322 (4), 335 (5), 343 (6), 337 (7).

II — амины производных изопрена. $n_C=10$ (8—13); 15 (14, 15); 20, 25, 30 (16); 15, 20 (17). $M_{ср}=249$ (8), 263 (9), 329 (10), 321 (11), 308 (12), 315 (13), 390 (14), 433 (15), 466 (16), 481 (17).

зависимости для АПИ и АПП аналогичны. По мере уменьшения $\Sigma H / \Sigma C$ емкость смесей аминов увеличивается до определенного предела, что в значительной мере связано с уменьшением растворимости аминов [2]. Среди рассмотренных АПИ максимальной емкостью обладают смеси, которые характеризуются $\Sigma H / \Sigma C \approx 1,69$ и доминирующим $n_C=15$. Уменьшение емкости АПИ при большом $n_C=20-30$ ($\Sigma H / \Sigma C=1,68$) вызвано, по-видимому, стерическими препятствиями. Емкость смесей АПП увеличивается с уменьшением $\Sigma H / \Sigma C$ до 1,71 ($n_C=10, 15$). Из рисунка видно также, что при равных $\Sigma H / \Sigma C$ АПП превосходят по емкости АПИ.

Известно, что строение и полярность аминов влияют на их экстракционную способность. Полярность пиперилена (дипольный момент $\mu=0,68 D$) выше полярности изопрена ($\mu=0,38 D$) [10]. Можно полагать, что из рассмотренных непредельных аминов более высокой полярностью обладают также АПП и их сульфаты.

Повышенные значения емкости АПП по сравнению с АПИ при равных $\Sigma H / \Sigma C$ (рисунок) можно объяснить, в частности, структурными особенностями, различными полярностями и различной растворимостью аминов.

Выводы

1. Емкость смесей непредельных аминов производных пиперилена и производных изопрена по отношению к урану повышается с уменьшением $\Sigma H / \Sigma C$ до 1,69 и 1,71 соответственно.

2. При равных $\Sigma H / \Sigma C$ из рассмотренных непредельных аминов производные пиперилена превосходят по емкости производные изопрена.

Авторы благодарны проф. Ю. Г. Фролову за обсуждение и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимофеева Н., Ранг Х., Вийтмаа С. Исследование экстракционных свойств непредельных аминов. 1. Экстракция урана(VI) из сернокислого раствора изопреноидными аминами. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 3, 183—188.
2. Тимофеева Н., Ранг Х., Вийтмаа С. Исследование экстракционных свойств непредельных аминов. 2. Экстракция урана(VI) из сернокислого раствора аминами производных пиперилена. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 268—272.
3. Шмидт В. С., Межов Э. А. Строение и экстракционная способность аминов и их солей. — Успехи химии, 1965, 34, 1388—1415.
4. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М., 1980.
5. Тимошев В. Г., Петров К. А., Родионов А. В., Баландина В. В., Волкова А. А., Елькина А. В., Нагнибеда З. И. О значении строения и физического состояния молекул экстрагентов. — В кн.: Экстракция, вып. 1. М., 1962, 88—111.
6. Звягинцев О. Е., Фролов Ю. Г., Чэнь Цзин-Бан, Вальков А. В. Экстракция серной кислоты и сульфата уранила N-алкиланилинами. — Ж. неорганической химии, 1965, 10, 981—985.
7. Розен А. М., Нагнибеда З. И. О зависимости экстракционной способности аминов от их строения. — Радиохимия, 1971, 13, 284—287.
8. Розен А. М., Нагнибеда З. И. Зависимость экстракционной способности аминов от их строения. — Докл. АН СССР, 1966, 170, 855—858.
9. Розен А. М., Николотова З. И., Ваишман А. А., Карташева Н. А., Нагнибеда З. И., Скотников А. С., Бородин П. М., Митченко Ю. И., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е. Зависимость экстракционной способности от строения экстрагента. — В кн.: Химия процессов экстракции. М., 1972, 41—61.
10. Справочник химика, 1. Л., 1971, 966.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/IV 1983