

Н. ТИМОФЕЕВА, Х. РАНГ, Сирве ВИИТМАА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

2. ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА(VI) ИЗ СЕРНОКИСЛОГО РАСТВОРА АМИНАМИ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИЛЕНА

(Представил О. Эйзен)

К исследованным нами непредельным аминам относятся наряду с терпеноидными аминами производных изопрена (АПИ), рассмотренными в предыдущем сообщении [1], также амины производных пиперилена (АПП).

Пиперилен является побочным продуктом синтеза изопрена. Один из возможных путей его использования — получение аминов как производных пиперилена.

Настоящая работа была предпринята с целью исследовать экстракционные свойства непредельных АПП, поскольку данные по этим свойствам отсутствуют.

АПП синтезировались путем аминирования продуктов теломеризации пиперилена (1,3-пентадиена) с его гидрохлоридом (4-хлор-2-пентеном). Синтез галогенпроизводных пиперилена производился по методу А. А. Петрова [2]. Согласно этому методу, основным продуктом присоединения гидрохлорида пиперилена к пиперилену является 2-хлор-6-метил-3,7-нонадиен. Синтезированные смеси первичных (RNH_2), вторичных (R_2NH) и третичных (R_3N) аминов с углеводородными радикалами $R=C_{10}H_{17}^-$ содержали в основном 6-метил-3,7-нонадиениламин. Некоторые смеси аминов содержали также первичные, вторичные и третичные амины с углеводородными радикалами $C_{15}H_{25}^-$. Амины с

Характеристика смесей АПП

№ ами- нов	Распределение углеводородных радикалов (R) в смеси аминов, %		Состав смеси аминов, %			Средняя молеку- лярная масса, $M_{ср}$	Плотность d_4^{20} , г/см ³
	C_{10}	C_{15}	RNH_2	R_2NH	R_3N		
1	100	0	—	—	—	280	0,851
2	100	0	0	38	62	282	0,859
3	—	—	—	—	—	300	0,871
4	~90	~10	21	38	41	315	0,873
5	~90	~10	6	54	40	322	0,864
6*	—	—	20	25	55	335	0,882
7*	~80	~20	22	17	61	337	0,878
8	~80	~20	13	33	54	343	0,880

* Неочищенный продукт.

углеводородными радикалами $C_{10}H_{17}^-$ и $C_{15}H_{25}^-$ имели аналогичные структуры. Характеристика использованных АПП представлена в таблице.

Экстракция урана производилась 0,1 М растворами АПП в керосине. В качестве экстрагентов использовались также неочищенные продукты реакции аминирования галогенпроизводных пиперилена. Неочищенный продукт, содержащий 60% АПП, использовался в виде 0,3 М раствора аминов в керосине с добавкой 30 об. % третичных терпеновых спиртов $C_{15}-C_{30}$. Плотность смесей терпеновых спиртов $d_4^{20} = 0,914$. Добавка спиртов применялась для ускорения разделения фаз. Экстрагенты предварительно насыщались серной кислотой соответствующей концентрации.

Исследуемые растворы с переменной концентрацией урана в 0,25 N серной кислоте готовились из сульфата уранила. Экстракция проводилась при pH 1. Соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1:1. Методика эксперимента описана в предыдущем сообщении [1].

Для оценки экстракционной способности смеси АПП использовалась емкость экстрагента при насыщении.

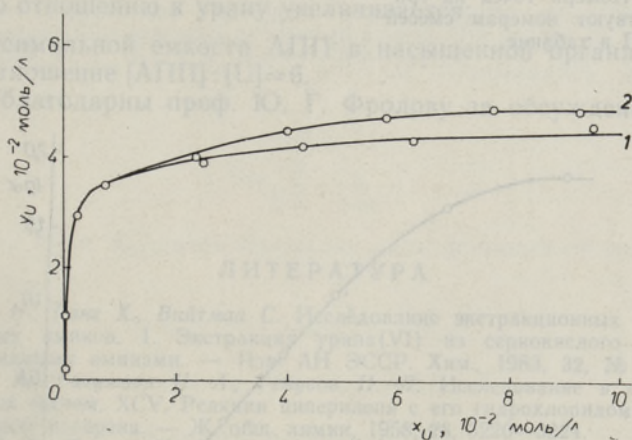


Рис. 1. Изотерма экстракции урана смесью АПП. 1 — 0,3 М раствор смеси АПП-6 в керосине, 2 — то же с добавкой 30 об. % терпеновых спиртов $C_{15}-C_{30}$ в керосине. x_U — концентрация урана в водной фазе. y_U — концентрация урана в органической фазе.

На рис. 1 приведена изотерма экстракции урана смесью АПП. Из графика видно, что добавка терпеновых спиртов мало влияет на емкость смеси АПП в керосине.

На рис. 2 показана зависимость емкости смесей АПП по отношению к урану от средней молекулярной массы аминов: с увеличением средней молекулярной массы ($M_{ср}$) от 280 до 343 емкость 0,1 М растворов АПП в керосине увеличивается от 0,011 до 0,017 моль/л, что составляет $\sim 75\%$ емкости 0,1 М раствора триоктиламина в керосине.

На рис. 3 показана зависимость емкости смесей АПП от их растворимости в 0,25 N растворе серной кислоты при $20^\circ C$. Очевидно, что емкость смесей АПП увеличивается с уменьшением растворимости аминов.

Полученные зависимости (рис. 2 и 3) согласуются с зависимостями

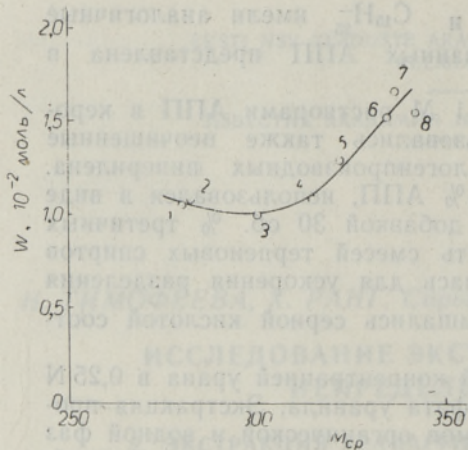


Рис. 2. Зависимости емкости смесей АПП от средней молекулярной массы. W — емкость 0,1 М растворов смесей АПП в керосине по отношению к урану. Номера точек на графике соответствуют номерам смесей АПП в таблице.

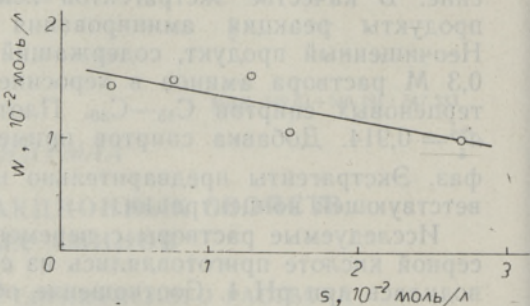


Рис. 3. Зависимость емкости по отношению к урану от растворимости смесей АПП в 0,25 N растворе серной кислоты при 20 °С.

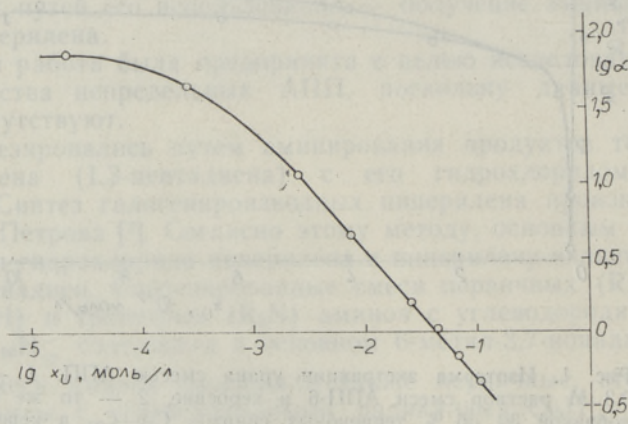


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения урана от его концентрации в водной фазе. Экстрагент — 0,3 М раствор смеси АПП-6 в керосине.

экстракционной способности [3-5] и растворимости [6] различных аминов от длины алкильной цепочки.

Соответственно данным, приведенным на рис. 2, при экстракции смесью АПП со средней молекулярной массой 340 в насыщенной органической фазе отношение молей [АПП]:[U]=6,1.

Следует отметить, что при экстракции смесями АПИ, обладающими максимальной емкостью, происходит также ассоциация сульфата уранила с сульфатом аминов при молярном отношении [АПИ]:[U]=6 [1]. Можно полагать, что при насыщении смесями АПИ и смесями АПП происходит аналогичный процесс экстракции сульфата уранила с ассоциатами сульфата аминов.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента распределения

($\alpha = y_U/x_U$) от концентрации урана в водной фазе. Коэффициент распределения урана увеличивается до определенного значения с уменьшением концентрации урана в водной фазе. Аналогичная зависимость была получена при экстракции урана смесью АПИ [1].

В области малых концентраций урана при экстракции 0,3 М раствором АПП-6 в керосине коэффициент распределения урана $\alpha \approx 73$. Соответственно константа экстракции $K=243$ рассчитана по уравнению [1]

$$\alpha = K[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4],$$

где $[(\text{Амин Н})_2\text{SO}_4]$ — концентрация свободного сульфата амина.

Выводы

Исследована экстракция урана (VI) из сернокислого раствора смесями непредельных аминов производных пиперилена (АПП). Установлено, что

1) с увеличением средней молекулярной массы от 280 (углеводородный радикал $R=C_{10}H_{17}$) до 340 ($R=C_{10}H_{17}$, $C_{15}H_{25}$) емкость смесей АПП по отношению к урану увеличивается;

2) при максимальной емкости АПП в насыщенной органической фазе молярное отношение $[\text{АПП}]:[\text{U}]=6$.

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. Петров А. А., Разумова Н. А., Генусов Н. Л. Исследование в области сопряженных систем. ХСV. Реакции пиперилена с его гидрохлоридом и с 1,4-гидрохлоридом изопрена. — Ж. общ. химии, 1958, 28, 3220—3224.
3. Тимошев В. Г., 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.
4. Звягинцев О. Е., Фролов Ю. Г., Чэнь Цзин-Бан, Вальков А. В. Экстракция серной кислоты и сульфата уранила N-алкиланилинами. — Ж. неорган. химии, 1965, 10, 981—985.
5. Sato, T. The extraction of uranium(VI) from sulphuric acid solutions by long-chain aliphatic amines. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1065—1074.
6. Судариков Б. Н., Фролов Ю. Г., Ильичев В. А., Пушков А. А., Захаров-Нарцисов О. И., Очкин А. В. Физико-химические свойства некоторых n-алифатических аминов. — Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 43, 21—28.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
19/IV 1982

KÜLLASTUMATA AMIINIDE EKSTRAKTSIOONIOMADUSED

2. Uraani(VI) ekstraheerimine väävelhappe lahusest piperüleen derivaatide amiinidega

Artiklis on käsitletud uraani ekstraheerimist primaarsete, sekundaarsete ja tertiiaarsete amiinide segudega. Katsetest ilmnes, et keskmise molekulmassi suurenedes 280-st (süsvesinikradikaal $R=C_{10}H_{17}^-$) kuni 343-ni ($R=C_{10}H_{17}^-$, $C_{15}H_{25}^-$) amiinide segude mahutavus uraani suhtes kasvab.

STUDY OF THE EXTRACTION PROPERTIES OF UNSATURATED AMINES

2. Extraction of uranium(VI) from sulfuric acid solution with amines of piperilene derivatives

In this paper the study results on the extraction of uranium(VI) with mixtures of primary, secondary and tertiary amines of piperilene derivatives are presented. The loading capacity of amines with respect to uranium increases with increasing the mean molecular mass from 280 (hydrocarbon radicals $R=C_{10}H_{17}^-$) to 343 ($R=C_{10}H_{17}^-$, $C_{15}H_{25}^-$).