

С.О.Кенжетаева<sup>1</sup>, С.Ш.Әбдіғалимова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;  
<sup>2</sup>Ж.Әбишев атындағы химия-металлургиялық институты, Қарағанды  
 (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)

## Металдардың экстракциялануына қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсері

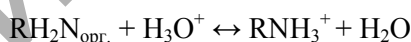
Минералдық қышқылдардың қатысында металдарды аминдермен экстракциялау үрдісі жүргізілді және оған қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсері зерттелді. Экстракциялау үрдісі аниондар алмасу механизмі бойынша жүретіні анықталды. Экстракциялану күкірт қышқылынан тұз қышқылына және соңынан азот қышқылына көшкенде нашарлайтыны табылды. Минералдық қышқыл концентрациясының артуы сулы фазада металдың экстракциялануына қатысатын сутек катиондарының құрамы артуымен ілесетіні, яғни металдардың таралу коэффициентінің өсуіне бейімдейтіні анықталды.

*Кілтті сөздер:* металдарды экстракциялау, аниондар алмасуы, минералдық қышқылдар, таралу коэффициенті, негіздік қасиеттері.

Ғылыми әдебиеттерде жоғарғы алкиламиндердің жоғарғы алкилгалогенидтердің аммиакпен әрекеттесуі арқылы алынуы туралы бірқатар жұмыстар бар [1]. Бірақ бұл жағдайларда реакция біріншілік, екіншілік, үшіншілік аминдердің және төртіншілік аммоний тұздарының қоспасы түзілуімен жүреді. Жоғарғы алкиламиндерді майлы қышқылдардың аммонолизі және соңынан жоғарғы қышқылдардың нитрилдерін катализаторлардың қатысында тотықсыздандыру арқылы алу үрдісі көпсатылы және энергияны көп талап етеді, сонымен қатар жоғарғы карбон қышқылдарының жетіспеушілігі бұл әдісті кеңінен қолдануға мүмкіндік бермейді.

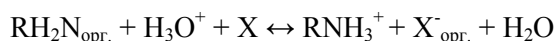
Органикалық өнімдерді альтернативалық синтездеу саласындағы зерттеулер соңғыларды қарапайым қолжетімді бастапқы заттардан алуға бағытталған [2]. Негізгі шикізат көздері ретінде мұнайдың көмірсутектері, нақтылап айтқанда, олефиндер және жалпы формулалары  $C_nH_{2n}$  және  $C_nH_{2n-2}$  қанықпаған көмірсутектер қарастырылған. Олефиндер бастапқы шикізатта жоқ, бірақ олар айдау, крекинг үрдістерін комбинациялау нәтижесінде алынуы мүмкін. Бұл көмірсутектер өте арзан және қолжетімді, сол себептерден әр түрлі синтездерде шикізат ретінде маңызды болып табылады.

Органикалық сұйылтқыштарда ерітілген амин мен қышқылдың сулы ерітіндісі арасындағы реакцияның қарапайым бейнеленуі төменде көрсетілген:



Бұл өте қарапайым теңдеу аминдермен экстракциялауда ілесетін барлық күрделі құбылыстарды түсінуге мүмкіндік бермейді, бірақ ол реакцияның қышқылдық-негіздік табиғатын анықтап, зерттеулердің дұрыс бастапқы нүктесі болып табылады. Амин протонды судан көрі күштірек байланыстырады, осы жағдай экстракцияның негізгі жылжытатын күші болып табылады.

Бірақ әр түрлі қышқылдардың бөліп алынуы бірдей емес, яғни экстракция анионның табиғатына да тәуелді болады. Экстракция бірдей мөлшерде аммоний комплекстерінің табиғатына және сұйылтқыштың табиғатына тәуелді болады. Сұйытылған ерітінділерде, диэлектрлік өткізгіштігі төмен әдеттегі сұйылтқыштарда, тұз иондық жұптар түрінде болады, нәтижесінде жоғарыда көрсетілген теңдеудің түрі төмендегідей болады:



Иондардың ассоциациялануы таза электростатикалық үрдіске жатпайды, бірақ аммоний катионы мен анион арасында әлсіз сутектік байланыс түзілуіне әкелеуі мүмкін. Соңғы әрекеттесу, анион кіші және оның негіздігі жоғары болған сайын күштірек болады. Бірақ экстракциялану деңгейі қарама-қарсы тенденция көрсетеді, мысалы,  $Cl^- < Br^- < I^- < ClO_4^-$ . Оны иондардың органикалық емес, сулы фазада әрекеттесуімен түсіндіруге болады және осы жағдай көрсетілген қатарды анықтайды. Су аниондарды сольваттайтын ең қолайлы реагент болғандықтан, иондарды бөліп алу реті гидратацияланудың өсу ретіне қарсы болады.

Органикалық фазада әрекеттесулердің ажыратылуы осы қышқылдың әр түрлі жағдайларда экстракциялануын қарастырғанда көрінеді. Қарапайым қышқылдар үшін аминдермен экстракциялану реті келесі түрде көрінерлік болады: біріншілік > екіншілік > үшіншілік. Ол аммонийдегі сутек атомдарына аниондардың жақындауына кеңістіктік кедергі туғызатын алкил топтарының көбеюімен және сонымен қатар азот бойында әрекеттесетін сутек атомдарының саны азаюымен түсіндіріледі. Катионды-анионды әрекеттесу екі себептерден де әлсізденеді, нәтижесінде экстракция нашарлайды. Сол себептерден біріншілік аминдерден екіншіліктерге, үшіншіліктерге және әрі қарай төртіншілік аммоний тұздарына көшкенде селективтігінің артуын күтуге болады. Катион мен анион арасындағы әрекеттесу жартылай, олардың аниондары сулы фазада гидритациялануымен анықталатын, қышқылдардың бөліну деңгейімен жабылады. Осы себептен гидратацияланудың әсері ең жоғары деңгейде төртіншілік аммоний негіздерінің тұздарымен экстракциялағанда байқалады; селективтілік біріншілік аминдермен экстракциялағанда минималды болады.

Металдарды аминдермен экстракциялауды біз минералдық қышқылдардың қатысында жүргіздік. Біз қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларының әсерін зерттедік. Рений (VII) сулы ерітінділерде күшті қышқылға  $HReO_4$  сәйкес келетін  $ReO_4^-$  анионы түрінде болады. Бұл қышқыл бейтарап экстрагенттермен экстракцияланады. Ондай экстрагенттерге аминдер жағайды, экстракциялану аниондар алмасу механизмі бойынша іске асады. Зерттеулердің нәтижелері әрбір қышқылдардың бөліп алынуы сулы ерітіндіде бар екінші қышқылдың концентрациясы артқанда төмендейді деген белгілі қағиданы дәлелдеді. Тұздардан басқа аниондарды ығыстыру қабілеті бойынша зерттелген аниондар, сәйкес қышқылдардың аминдермен бейтараптану реакцияларының нәтижесінде түзілген қосылыстарының тұрақтылығына сәйкес, келесі қатарға орналасады:  $ReO_4^- > ClO_4^- > I^- > Br^- > Cl^-$ .

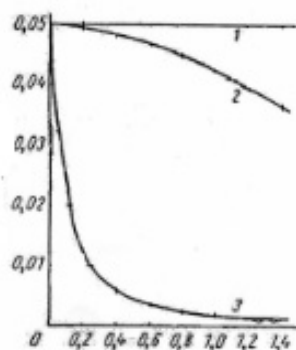
Әдебиеттерде кейбір қышқылдардың аминдермен экстракциялануы туралы мәліметтер бар және біз де бұрын осындай зерттеулер жүргізгенбіз [3]. Күшті қышқылдар өздерінің тұздарымен әлсіз қышқылдарға қарағанда нашарлау бөліп алынады. Қышқылдың күші артқан сайын аниондардың сутек иондарымен диссоциацияланбайтын қосылыстар түзу қабілеті төмендейтін болғандықтан, бұл заңды. Сондықтан қышқылдың күші артқан сайын, бір жағынан, экстракцияланатын қосылыстың құрамына кіретін қышқылдың диссоциацияланбайтын молекулаларының түзілуі қиындайды. Екінші жағынан, амин тұзының құрамына кіретін қышқылдар аниондарының қосылатын қышқылдар молекуласымен сутектік байланыстар түзуі де қиындайды.

Қышқылдардың бос аниондарының протондарды қосып алып диссоциацияланбайтын молекулалар түзу қабілеті, сонымен қатар тұздар құрамына кіретін қышқыл аниондарының қышқылдардың диссоциацияланбайтын молекулаларымен сутектік байланыстар түзу қабілеті осы аниондардың нуклеофилділігімен анықталады. Сондықтан осы қышқылдар аниондарының нуклеофилділігін сипаттайтын белгілі параметрлері бойынша қышқылдардың аминдер тұздарымен экстракциялану константаларының корреляциясын күтуге болады. Әдебиетте белгілі Н. Эдвардстың нуклеофильділік параметрін қолданып, екі негізді қышқылдар аниондарына, бір негізді қышқылдармен ортақ  $lgK_{HnA}$  мәнінің нақты сызықты корреляциясын күту қиын. Соған қарамастан, сульфат ионының салыстырмалы жоғары Н саны сапалық күкірт қышқылының амин сульфатымен бөліп алыну жоғары бейімділігімен келіседі.

Қышқылдарды аминдер тұздарымен қосылу реакциясы бойынша экстракциялау, анионды комплекстерді немесе металдар тұздарының бейтарап молекулаларын бөліп алу үшін қатысуға қажет, тұздың анионын байланыстыруға әкеледі. Соның салдарынан қышқыл экстракциялануының артуы ерітінділерден басқа комплекстерді экстракциялауға теріс әсер етеді. Төменде 1-суретте аминнің бос тұзының концентрациясы, сулы фазада қышқылдар концентрациясының артуы нәтижесінде олардың экстракциялануы төмендейтіні көрсетілген.

Бұл мәліметтерден экстракцияланатын қышқылдардың бәсекелесуі олардың аниондарының нуклеофилділігі жоғарылаған сайын күштірек болатыны белгілі. Сондықтан металдар тұздарын нуклеофилділігі жоғары ( $H > 2$ ) аниондары бар қышқылдар ерітінділерінен соңғылардың тек төмен концентрацияларында, бұл қышқылдар амин тұзының үлкен бөлігін әлі салыстырмалы аз байланыстырғанда тиімді жүруі мүмкін. Бұл суреттен күкірт қышқылы амин тұзының үлкен бөлігін қышқылдығы 1 н. жуық болғанда байланыстыратыны көрініп тұр. Нуклеофильділігі төмен ( $H < 1$ ) аниондары бар қышқылдар ерітінділерінен металдар тұздарын сулы фазаның салыстырмалы жоғары қышқылдығында да жүргізуге болады, себебі мұндай қышқылдардың экстрагент-амин тұзы үшін бәсекелесуі салыстырмалы төмен. Аминдер тұздарының қышқылдармен байланысуын есепке алу металдар тұздарының аминдер тұздарымен экстракцияланудың сандық заңдылықтарын түсіндіруде маңызды болып табы-

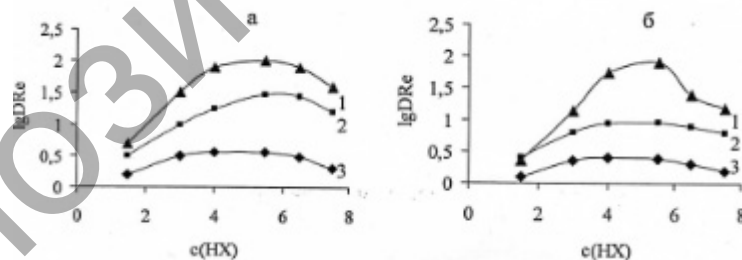
лады. Қышқылдар экстракциялануының заңдылықтарын дұрыс түсіну металдар тұздарының реакцияларын дұрыс түсінудің негізі болады. Қышқылдар экстракциялануы туралы мәліметтердің жетіспеушілігі металдар тұздарының экстракциялану механизмі туралы қате қорытындылар жасауға әкелуі мүмкін. Мысалы, соңғы жылдарға дейін кейбір жұмыстарда күкіртқышқылды ерітінділерден металдарды экстракциялау реакцияларының стехиометриясы қате көрсетілген, себебі [(амин·Н)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> күкірт қышқылымен экстракциялауда есепке алынбаған.



1 — амин·HCl; 2 — амин·HNO<sub>3</sub>; 3 — (амин·H)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

1-сурет. Амин тұзы концентрациясының органикалық фазада минералды қышқыл концентрациясынан тәуелділігі

Жоғарыда көрсетілгенге байланысты синтезделген алифатты аминдердің экстракциялық қабілетін ренийге қатысты күкіртқышқылды, тұзқышқылды және азотқышқылды ерітінділерден жүргіздік. Ренийдің (VII) таралу коэффициентінің көрсетілген қышқылдардың табиғаты мен концентрацияларынан тәуелділігі зерттелді. 2-суретте алифатты біріншілік аминдермен экстракциялаудағы ренийдің таралу коэффициентінің ( $D_{Re}$ ) минералды қышқылдардың қышқылдығынан тәуелділігі көрсетілген. Алифатты аминдер минералды қышқылдарды экстракциялауға қабілетті болғандықтан, оларды алдын ала минералды қышқылдармен қанықтырдық. Ол үшін органикалық фазаны сәйкес қажетті концентрациядағы минералды қышқылмен (О:С) 5 мин жанастырдық. Ол амин-минералды қышқыл жүйесінде тепе-теңдік орнауына жеткілікті.



а — ек.-дециламин; б — ек.-гексиламин;

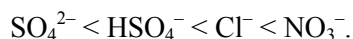
1 — H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-тен экстракция; 2 — HCl-дан экстракция; 3 — HNO<sub>3</sub>-тен экстракция

2-сурет. Алкиламиндермен экстракциялауда минералды қышқыл концентрациясының ренийдің таралу коэффициентіне әсері

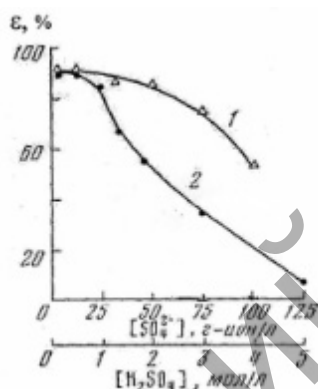
Ренийді (VII) минералды қышқылдар ерітінділерінен экстракциялау заңдылықтары екі фактормен анықталады. Бір жағынан, минералды қышқыл концентрациясының артуы сулы фазада ренийдің экстракциялануына қатысатын сутек катиондарының құрамы артуымен ілеседі, яғни оның таралу коэффициенті өседі. Екінші жағынан, минералды қышқылдың экстракциялануы экстрагенттің байланысуына әкеледі және минералды қышқылдың жоғары концентрацияларында бұл маңызды әсер болып табылады. Нәтижесінде таралу коэффициентінің минералды қышқыл концентрациясынан тәуелділігі максимум арқылы өтеді. Максимумның жағдайы минералды қышқылдың экстракциялану бейімділігі-

мен анықталады. Экстракциялану күкірт қышқылынан тұз қышқылына және соңынан азот қышқылына көшкенде нашарлайды. Ол, бәлкім, экстракция барысында қышқылдардың бәсекелестік әрекетімен байланысты. Алифаттық аминдермен экстракциялау тұзқышқылды ерітінділерден күкіртқышқылды ерітінділермен салыстырғанда төмен болатыны анықталды. Азотқышқылды ерітінділерден рений одан да төмен таралу коэффициентінің мәнімен бөліп алынады.

Сонымен, элементтерді аминдермен экстракциялау аниондардың бәсекелестік әсерінен төмендейді. Анионның табиғатына қарай олардың әсері келесі қатарда төмендейді:



Бірақ қышқылдар концентрациясының өзгеруі күкірт қышқылы мен сульфат иондарының концентрациялары жеке әсер етуін сулы фазада бақылауға мүмкіндік бермейді. Ол үшін бұл иондар концентрацияларының тәуелсіз өзгерту қажет. Сульфат иондарының әсерін зерттеу үшін күкіртқышқылды ерітіндіге натрий сульфатының қажетті мөлшерін қостық. Сульфат иондарының концентрациясы жоғарылаған сайын ренийді бөліп алу төмендейтіні байқалды (3-сур.).



- 1 — экстракцияның сульфат-иондарынан тәуелділігі;  
2 — экстракцияның сулы фазаның қышқылдығынан тәуелділігі

3-сурет. Ренийдің алкиламинмен экстракциялануына H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> және SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> концентрациясының әсері

Осыдан аминдермен экстракциялау бәсекелескен үрдістерін күшейту, перренат иондарының экстракциясын басады деген қорытындыға келуге болады. Бұл жағдайда  $D_{\text{Re}}$  төмендеуі ренийдің сулы фазаның жоғары қышқылдығында комплекс түзуімен байланысты болуы мүмкін.

#### Әдебиеттер тізімі

- 1 Barton, Ollis W.D. Comprehensive Organic Chemistry. — М.: Khimiya, 1982. — Vol. 3. — 736 p.
- 2 Токмурзин А.К., Токмурзин К.Х. Способы получения высших N-втор-алкиламинов / Предпатент РК № 17752. — 15.09.2006. — 2006. — Бюллетень № 9.
- 3 Кенжетеева С.О., Абдыгалимова С.Ш., Токмурзин К.Х., Дюсембаева С.Е. Синтез и исследование экстракционных свойств некоторых органических реагентов // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2011. — № 2. — С. 61–64.

С.О.Кенжетеева, С.Ш.Абдыгалимова

### Влияние природы и концентрации кислот на экстракцию металлов

Проведен процесс экстракции металлов аминами в присутствии минеральных кислот и исследовано влияние природы и концентраций кислот. Установлено, что процесс экстракции протекает по анионообменному механизму. Найдено, что при переходе от серной кислоты к соляной, затем к азотной, экстракция ослабевает. Установлено, что увеличение концентрации минеральной кислоты сопровождается повышением содержания в водной фазе ионов водорода, т.е. способствует росту коэффициента распределения металла.

S.O.Kenzhetayeva, S.Sh.Abdygalimova

### **Influence of nature and concentrations of the acids on extraction of metals**

The extraction of metals with amines in the presence of mineral acids has been done and the influence of the nature and concentration of the acids has been studied. It has been established that the extraction process goes by anionic-exchange mechanism. It has been found out that when changing acids from sulphuric to hydrochloric acid and then to hydrogen nitrate the extraction goes down. It has been determined that the increase of the concentration of mineral acid is accompanied by the increase of hydrogen-ions in the water phase, so that it helps to increase of distribution coefficient of the metal.

#### References

- 1 Barton, Ollis W.D. *Comprehensive Organic Chemistry*, Moscow: Chemistry, 1982, 3, 736 p.
- 2 Tokmurzin A.K., Tokmurzin K.H. *Bulletin № 9. Provisional Patent of the Republic of Kazakhstan № 17752*, 15.09.2006.
- 3 Kenzhetayeva S.O., Abdygalimova S.Sh., Tokmurzin K.Kh., Dysembayeva S.E. *Karaganda State University Bulletin, Chemistry series*, 2011, 2, p. 61–64.