

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 408 (2014), 30 – 36

## PHASAL CHARTS AND EXTRACTION BALANCE IN THE SYSTEMS OF $\text{HClO}_4$ – WATER – AMIDE

M. R. Tanasheva, O. Ya. Suleymenova

KazNU named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan.

E-mail:

**Key words:** phase charts, extraction balance, amid, extraction activity, threefold system, extragent.

**Abstract.** Phase charts and extraction balance in  $\text{HClO}_4$  systems – water – amides are studied at 298 K. Introduction of  $\text{HClO}_4$  to mixture water – amide contributes to increasing of mutual dissolution of water and amide. The area of stratification is increasing by measure of lengthening of radical amide (from DBAA to DOAA).

Calculation of concentration constant was made. Increasing of alkyl radical leads to decreasing activity amide in rows: DBAA – DAAA – DOAA; DBAA – DBPA – DBGA; DEGA – DBGA and DAAA – DAPA. IR, UV extracts system shows that during formation of extra complex in the system acid – water – amid connection, mainly goes through the oxygen of carbonic group of amides.

УДК 542.61, 546.125

## ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И ЭКСТРАКЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{HClO}_4$ – ВОДА – АМИДЫ

М. Р. Танашева, О. Я. Сулейменова

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, казахстан

**Ключевые слова:** фазовая диаграмма, экстракционное равновесие, амид, экстракционная активность, тройная система, экстрагент.

**Аннотация.** Изучены фазовые диаграммы и экстракционные равновесия в системах  $\text{HClO}_4$  – вода – амиды при 298 К. Введение  $\text{HClO}_4$  в бинарную смесь вода-амид способствует увеличению взаимной растворимости воды и амида. Область расслоения увеличивается по мере удлинения радикала амида (от ДБАА к ДОАА). Произведен расчет концентрационных констант. Увеличение алкильного радикала ведет к снижению экстракционной активности амида в рядах: ДБАА→ДААА→ДОАА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА. ИК- и УФ-спектры экстрактов систем показывают, что при образовании экстрагируемого комплекса в системе кислота-вода-амид связывание, главным образом, происходит через атом кислорода карбонильной группы амидной группировки.

Амиды карбоновых кислот относятся к одним из самых перспективных экстрагентов и их высокая экстракционная активность, особенно по отношению к редкоземельным элементам, в литературе освещалась издавна и достаточно подробно [1-3].

Однако, несмотря на то, что взаимодействие неорганических кислот с амидами изучалось во многих работ, данных о взаимодействии в системе  $\text{HClO}_4$  – вода – амиды нами не обнаружено [4]. Работы [5, 6], проведенные Б.А. Беремжановым, Н.Н. Нурахметовым по изучению свойств систем амид-кислота предполагают химическое взаимодействие между амидом и кислотой и последующее выделение образовавшегося соединения в твердую фазу.

Основной целью данной работы является изучение физико-химических и экстракционных свойств амидов посредством исследования диаграмм растворимости. Необходимо отметить, что до сих пор не было попыток с использованием диаграмм растворимости систем  $\text{HClO}_4$  – вода – амиды карбоновых кислот изучить особенности экстракционных равновесий в системе с такой практически важной кислотой как хлорная.

### Экспериментальная часть

Для исследования системы  $\text{HClO}_4$  – вода – амид были синтезированы следующие амиды карбоновых кислот: диамилацетамид (ДААА), дибутилацетамид (ДБАА), диоксилацетамид (ДОАА), дибутилацетамид (ДБАА), дибутилпропиламид (ДБПА), диамилпропиламид (ДАПА) и диэтилгексиламид (ДЭГА).

Изучение экстракционных равновесий в системах  $\text{HClO}_4$  – вода – амид проводилось посредством предварительного изучения диаграмм растворимости в тройной системе  $\text{HClO}_4$  – вода – амид. Отметим, что ацетамиды выбраны нами не случайно. Среди амидов карбоновых кислот ацетамид представляет особый интерес, его молекула обладает большим дипольным моментом, высокой основностью и имея в своем составе две реакционные группировки, взаимодействует почти со всеми сильными кислотами. Замещение атомов водорода у амидной группировки на углеводородный радикал ( $R = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) приводит к достаточно сильному изменению свойств амида, в частности, как показано в работах [6, 7], изменяются дипольные моменты и диэлектрические характеристики. Сравнение димеризации ди-, моно- и незамещенных амидов показало, что дизамещенные амиды склонны к самоассоциации, но в значительно меньшей степени, чем все остальные.

### Результаты и их обсуждение

Диаграммы растворимости систем  $\text{HClO}_4$  – вода – ДБАА (ДААА; ДОАА) приведены на рисунке 1. Из данных рисунка 1 видно, что равновесие в изучаемых системах относится к простому типу жидкость–жидкость, особенность которого – бинарное расслоение на стороне вода – амид. Химические взаимодействия, происходящие в системах, не отражаются на виде диаграмм растворимости.

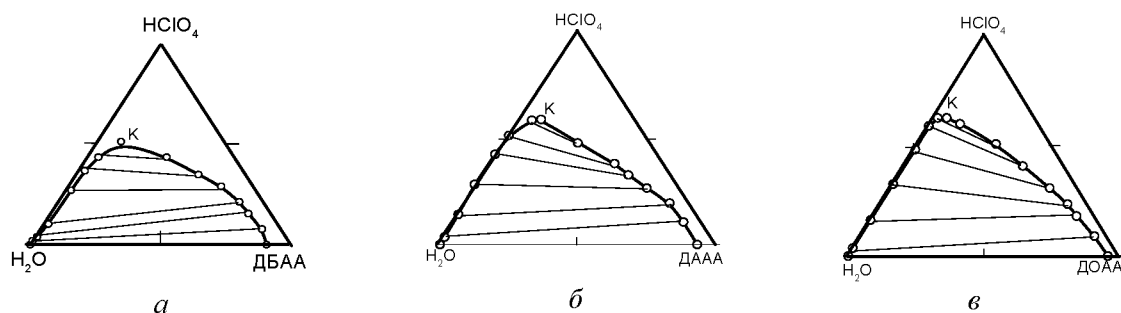


Рисунок 1 – Диаграммы растворимости систем  $\text{HClO}_4$  – вода – амид:  
а – дибутилацетамид (ДБАА); б – диамилацетамид (ДААА), в – диоксилацетамид

Сравнивая фазовые диаграммы систем  $\text{HClO}_4$  – вода – амид, можно заметить, что введение  $\text{HClO}_4$  в бинарную смесь вода-амид способствует увеличению взаимной растворимости воды и амида, т.е.  $\text{HClO}_4$  оказывает гомогенизирующее действие. Причем, область расслоения увеличивается по мере удлинения радикала амида, т.е. от ДБАА к ДОАА.

Судя по положению нод, в системах с хлорной кислотой отчетливо проявляется солютропия, т.е. наблюдается изменение направления наклона нод. В области слабых концентраций  $\text{HClO}_4$  «преобладающей» является система кислота-вода, затем появляется нода параллельная основанию «преобладающее» положение занимает система кислота – вода.

На следующем рисунке 2 приведена диаграмма фазового состояния систем, в качестве органического компонента выбран пропиламид. По сравнению с ацетамидом молекула пропиламида удлинена на одну  $\text{CH}_2$ -группу. Введение в молекулу экстрагента еще одной  $\text{CH}_2$ -группы повышает гидрофобность молекулы, существенно изменяется взаимная растворимость воды и амида.



Рисунок 2 – Диаграммы растворимости систем  $\text{HClO}_4$  – вода – амид:  
а – ДБПА; б – ДАПА

Вид диаграмм свидетельствует, что изученные системы также относятся к системам простого типа с одним бинарным расслоением на стороне вода-амид. Химические взаимодействия, происходящие в системе, также не отражаются на диаграмме фазового состояния. При сравнении диаграмм растворимости в системах с ДБПА и ДАПА можно легко заметить, что рост молекулярной массы амида приводит к значительному увеличению области расслоения. Анализ положения нод в рассматриваемых системах подтверждает ранее выявленные особенности экстракции хлорной кислоты. Так же, как в системах с ацетамидами и в системах пропиламидами наблюдается явление сольютропия.

Далее рассматривается фазовое состояние систем с гексиламидами. Гексиламиды отличаются от ацетамидов и пропиламинов числом радикалов у карбонильного атома. Содержание столь длинной алкильной цепи резко повышает гидрофобность экстрагента, что должно отразиться на его экстракционных свойствах. На рисунке 3 представлены данные по фазовым равновесиям  $\text{HClO}_4$  – вода – ДЭГА и ДБГА. Сравнение фазовых диаграмм систем с ДЭГА и ДБГА показало, что удлинение углеводородного радикала у  $\text{CO}$  группы способствует увеличению области расслоения. Причем области расслоения занимают различные площади и отчетливо прослеживается ранее замеченная тенденция увеличения области расслоения по мере увеличения молекулы амида. В исследованных системах установлены положения нод в области расслоения, составы соответствующих фаз. Во всех исследованных системах распределяемая кислота оказывает гомогенизирующее действие на бинарную систему вода-амид. В силу того, что гомогенизирующее действие одного из распределяемых компонентов в тройной системе обусловлено глубиной взаимодействия всех компонентов, связать изменение порядка гомогенизирующего действия рассмотренных кислот с константой ионизации кислот или величинами  $\Delta G_{\text{гидр}}$  и  $\Delta H_{\text{гидр}}$  представляется не возможным.

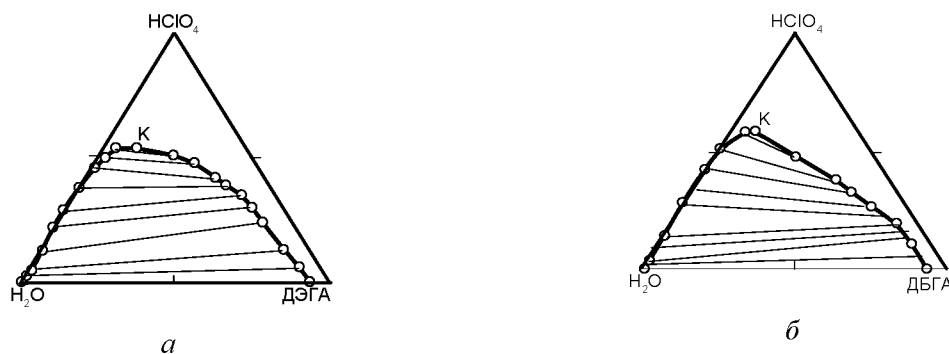


Рисунок 3 – Фазовые диаграммы системы  $\text{HClO}_4$  – вода – ДЭГА и ДБГА:  
а – ДЭГА; б – ДБГА

По данным фазовых диаграмм состояния в изученных системах вдоль бинадальных кривых произведен расчет равновесных составов фаз и построены изотермы распределения кислот и воды. Изотермы экстракции кислот в координатах  $C_{\text{водн.}} - C_{\text{орг.}}$  представлены на рисунке 4.

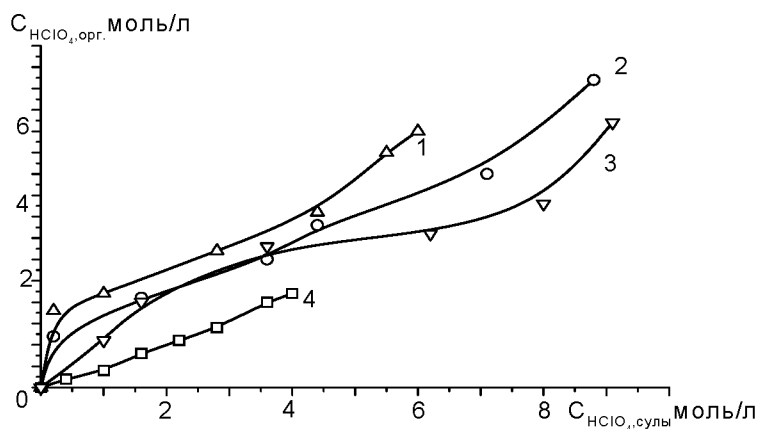


Рисунок 4 – Изотермы распределения кислоты в системах  $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  – амид:  
1 – ДБАА; 2 – ДААА; 3 – ДАПА; 4 – ДОАА

Анализируя зависимость  $D_{\text{HClO}_4}$  от концентрации кислот в водной фазе можно отметить, что исходная концентрация оказывает существенное влияние на экстрагируемость (рисунок 5) кислоты амидом. Кроме того, величина коэффициентов распределения также зависит от строения молекулы амида, причем удлинение радикала у карбонильной группы оказывает большое влияние на  $D_{\text{HClO}_4}$ , чем удлинение радикала у атома азота.

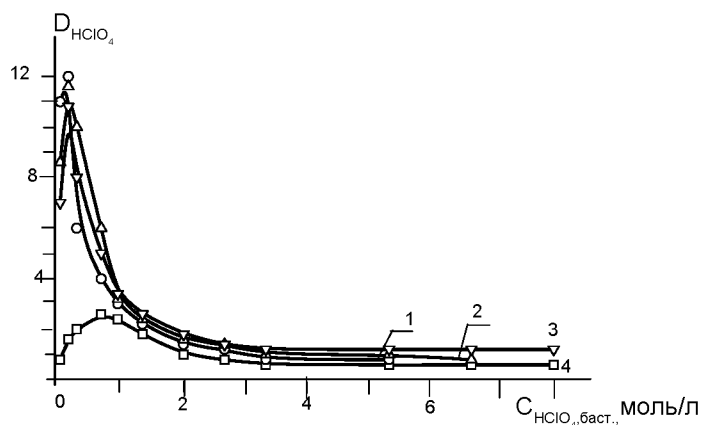


Рисунок 5 – Зависимость  $D_{\text{HClO}_4}$  от концентрации кислот в водной фазе:  
1 – ДБАА; 2 – ДЭГА; 3 – ДБПА; 4 – ДБГА

Изменение длины алкильных радикалов в молекуле амида по разному влияет на экстракцию кислоты. При общей тенденции к ослаблению экстракционных свойств амидов, связанной с ростом углеводородного радикала, изменения обусловленное влияние радикала у карбонильной группы в ряду изучаемых амидов, выражено значительно сильнее (особенно при коротких цепях в 1-2 атома углерода).

Определенную информацию о зависимости экстракционной способности экстрагентов от строения его молекулы можно получить из анализа величин концентрационных констант. Предварительно, для ряда систем была рассмотрена билогарифмическая зависимость  $\lg D$  от  $\lg S$ , которая позволяет с определенным допущением установить числа сольватации в изучаемых

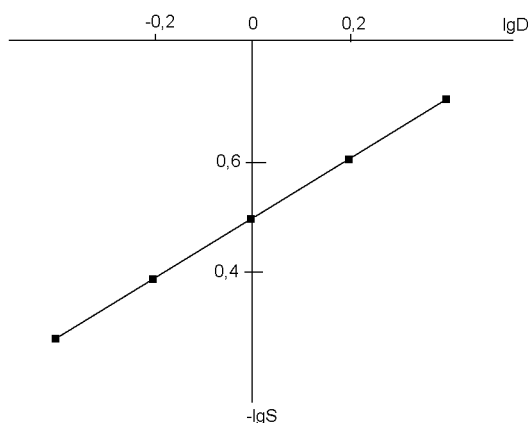
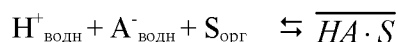


Рисунок 6 – Зависимость lg D от lg S систем HClO<sub>4</sub> – вода – диэтилгексиламид

системах. Эта зависимость для систем HClO<sub>4</sub> – вода – диэтилгексиламид проиллюстрирована на рисунке 6.

Установлено, что в интересующей нас области концентрации (2-3 моль/л кислоты) тангенс угла наклона исследуемой зависимости близок к 1. следовательно, можно считать, что образование моносолеватов наиболее вероятно.

В этом случае процесс экстракции может быть описан уравнением:



Выражение для константы экстракции принимает вид:

$$K = \frac{[\overline{HA \cdot S}]}{[H^+]_{\text{водн}} \cdot [A^-]_{\text{водн}} \cdot \gamma_{\pm} [S]_{\text{орг}}}$$

Пользуясь приведенным уравнением произведен расчет концентрационных констант (таблица 1).

Таблица 1 – Концентрационные константы в системах HClO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O – амид

Амид	K	
	C <sub>исх.</sub> = 3 (моль/л)	C <sub>исх.</sub> = 6 (моль/л)
ДБАА	1,18 ± 0,07	0,056 ± 0,003
ДААА	0,78 ± 0,05	0,032 ± 0,002
ДОАА	0,06 ± 0,004	0,013 ± 0,001
ДАПА	0,36 ± 0,02	0,013 ± 0,001

Полученные результаты показывают, что увеличение алкильного радикала ведет к снижению экстракционной активности амида, которые наблюдается в рядах ДБАА→ДААА→ДААА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА.

Выявлено, что влияние радикала, связанного с карбонильной группой и радикалов у атома азота, не одинаково. На величину электроотрицательности карбонильного кислорода наибольшее влияние оказывает индукционный эффект алкильного радикала, который наиболее ярко выражен при коротких цепях (1-2 атома углерода). Для выяснения характера взаимодействий, протекающих в системах при образовании экстрагируемого комплекса, были проанализированы УФ-, и ИК-спектры экстрактов в широком диапазоне концентраций. В исследованных системах обнаружено, что увеличение концентрации кислот в экстракте приводит к низкочастотному смещению полосы поглощения СО групп (1650 см<sup>-1</sup>), что объясняется уменьшением ее порядка связи из-за

делокализации электронов. Это указывает на то, что в образовании экстрагируемого комплекса принимает участие атом кислорода карбонильной группы. Кроме того, при высоких концентрациях хлорной кислоты уширение столько сильно, что приводит к слиянию отдельных полос. Это свидетельствует о том, что между молекулами амида и кислоты образуется химическая связь. Таким образом, образования комплексов в экстракционных системах протекает через стадию протонирования СО группы. Установлено, что наблюдаемая полоса поглощения амида в области 330 нм при увеличении концентрации кислоты смещается в длинноволновую область (батохромный сдвиг). На рисунке 7 приведены дифференциальные УФ-спектры экстрактов систем с диамилпропиламидом для различных концентрации кислоты.

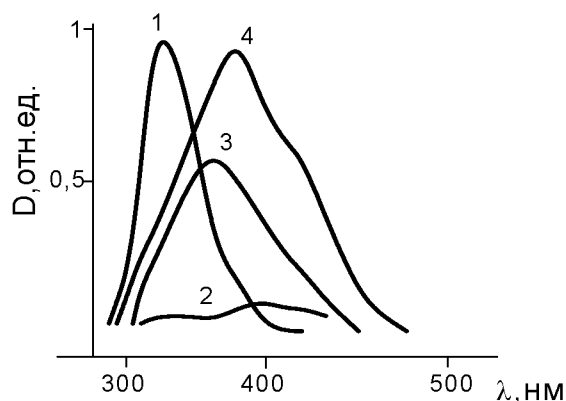


Рисунок 7 – УФ-спектры экстрактов систем с диамилпропиламидом для различных концентрации кислоты:  
1 – чистый ДАПА; 2 –  $C_{HClO_4}$  в ДАПА = 1 моль/л; 3 –  $C_{HClO_4}$  в ДАПА = 3 моль/л; 4 –  $C_{HClO_4}$  в ДАПА = 5 моль/л

Наблюдается проявление широкого максимума в области от 320 до 630 нм. Батохромное смещение полос, связанных с  $\pi^+$  электронными переходами карбонильного хромофора, указывает на образование водородной связи  $H \cdots O=C$  между кислородом амида и водородом кислоты. Разбавление кислоты сильно смещает полосу в длинноволновую область, что говорит об увеличении количества, образуемых водородных связей. Это подтверждает вывод о том, что при образовании экстрагируемого комплекса в системе кислота-вода-амид связывание, главным образом, происходит через атом кислорода карбонильной группы амидной группировки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Быховский Д.Н., Кузьмина М.А., Новиков Г.С. Некоторые свойства соединения уранилнитрата с диметилформамидом // *Радиохимия*. – 1985. – № 5. – С. 521-526.
- [2] Удалова Т.А., Михайлов К.Ю., Юхин Ю.М. Экстракция Bi монокарбонными кислотами // Тезисы докл. 13 Росс. конф. по экстракции и симпозиума «экстракция в гидрометаллургии, радиохимии, технологии, неорганических и органических веществ». – М., 2004. – С. 155.
- [3] Chengue Yuan, Tengan Tu. et al. DOAA – an excellent novel extractant // *ISEC' 83; Int. Solv. Etr. Conf.* – Denver, Cola. 1983. – P. 257-258.
- [4] Сулейменова О.Я., Торегожина Ж.Р., Омаров А.Т.  $H_3PO_4 - H_2O$  – карбон қышқылыдарының амидтері жүйесінде ортофосфор қышқылының таралуы мен фазалық тепе-теңдіктері // *Вестн. КазГУ. Сер. химическая*. – 2007. – № 4. – С. 220-224.
- [5] Беремжанов Б.А., Нурахметов Н.Н., Ахметова Д.К. Растворимость тиацетамида в растворах фосфорной, серной, хлорной кислот // *Жур. неорг. хим.* – 1980. – Т. 25, № 9. – С. 2527-2529.
- [6] Ниязбаева А.И., Нурахметов Н.Н., Еркасов Р.Ш. О синтезе новых тройных солей биометаллов с ацетамидом в солянокислой среде // *Вестн. КазГУ. Сер. химическая*. – 1999. – № 3. – С. 28-30.

#### REFERENCES

- [1] Bykhovskii D.N., Kuzmina M.A., Nowikov G.S. *Radiochimia*, **1985**, 5, 521-526 (in Russ.).
- [2] Udalova T.A., Mihailov K.Yu., Yuhcin Yu.M. *Tezisy dokl. 13 Ross. Conph. po extractzii symposiuma Extractsia v gidrometallurgii, radiochimii, technologii neorganicheskikh i organicheskikh veshstv*. Moskva. **2004**, 155 (in Russ.).
- [3] Chengue Yuan, Tengan Tu. et al. *ISEC' 83; Int. Solv. Etr. Conf. - Denver, Cola*. **1983**, 257-258. (in English.).
- [4] Suleymenova O. Ya., Toregozhina. Zh.R., Omarov A.T. *Vestnik KazGU Seryac chim.*, **2007**, №4, 220-224 (in Kaz.).

[5] Beremzhanov B.A., Nurakhmetov N.N., Akhmetova D.K. *Zhur. Neorganicheskoi chim.* **1980**, № 9, 2527-2529 (in Russ.).

[6] Niazbaeva A.I., Nurakhmetov N.N., Erkasov R. Sh. *Westnik KazGU Serya chim.*, **1999**, 3, 28-30 (in Russ.).

## НСЮ<sub>4</sub> – СУ – АМИДТЕР ЖҮЙЕЛЕРІНДЕГІ ФАЗАЛЫҚ ДИАГРАММАЛАР МЕН ЭКСТРАКЦИЯЛЫҚ ТЕПЕ-ТЕНДІКТЕР

М. Р. Танашева, О. Я. Сулейменова

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** күй диаграмма, экстракциялық тепе-теңдік амид, экстракциялық белсенділік, үштік жүйе, экстрагент.

**Аннотация.** НСЮ<sub>4</sub> – су – амидтер жүйелеріндегі фазалық диаграммалар мен экстракциялық тепе-теңдіктер 298 К жағдайында зерделенді. Су – амид бинарлы қоспасына НСЮ<sub>4</sub> қышқылын енгізу су мен амидтің өзара ерігіштігінің жоғарлауына септігін тигізеді. Амид радикалдарының ұзаруына сай (ДБАА-дан ДООАА-ға дейін) қабатталу аумағы ұлғаяды. Зерделеніп отырға жүйелер үшін концентрациялық константалар есептелді. Алкил радикалдарының өсуі ДБАА→ДААА→ДААА; ДБАА→ДБПА→ДБГА; ДЭГА→ДБГА и ДААА→ДАПА қатарында амидтердің экстракциялау қабілеттіліктерін төмендетеді. Жүйелердегі экстракттердің ИҚ-, и УК-спектрлері қышқыл-су-амид жүйелеріндегі экстракцияланатын кешеннің түзілуі негізінен амид топтамаларындағы карбонил тобындағы оттектің атомы арқылы жүретінін көрсетті.

Поступила 11.11.2014г.