

УДК 546:542.6

Е.В. ЗЛОБИНА

ЭКСТРАКЦИЯ РЕНИЯ (IV) ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В ЛЕГКОПЛАВКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

Рассмотрены закономерности экстракционного извлечения рения (IV) триоктил(алкил)амином в паффе и высших карбоновых кислотах из хлоридных растворов. Исследовано влияние температуры, кислотности водной фазы, концентрации экстрагента на извлечение рения. Установлено, что расплав ТОА в паффе извлекает рений на 95% в интервале концентраций соляной кислоты 0,1- 5 М. Процесс извлечения рения является эндотермическим. На основании анализа экстракционных равновесий, УФ- и ИК-спектров экстрагируемых соединений установлен состав извлекаемого комплекса, который может быть представлен в виде $(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6$. Рассчитана концентрационная константа экстракции рения (IV) ТОА, равная $\lg K_{ex} = 3,79 \pm 0,20$.

Необходимость создания безотходных технологий при комплексной переработке руд, состояние экологии, поиски новых источников сырья требуют дальнейшего совершенствования методов извлечения и концентрирования рения и его аналитического контроля. Наиболее распространенным методом концентрирования является экстракция в самых различных вариантах.

Особенности химии рения (IV) в водных растворах обуславливают возможность его экстракции различными типами экстрагентов: нейтральными, анионообменными, а также их смесями. Среди многих органических веществ, апробированных в качестве экстрагентов рения, чаще других применяются амины и их соли.

В настоящей работе была исследована экстракция рения (IV) в виде комплекса ReCl_6^{2-} третичными аминами в системах с легкоплавкими растворителями в зависимости от температуры, кислотности водной фазы, концентрации экстракционного реагента в органической фазе с целью использования полученных результатов в аналитической практике.

Используемые вещества и методика эксперимента

В работе использовали растворы рения (IV) в виде ReCl_6^{2-} . Стандартный раствор готовили восстановлением перрената калия по методике [1]. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного до нужной концентрации.

В качестве экстракционных реагентов использовали триоктиламин (ТОА) и триалкиламин технической фракции C_7-C_9 (ТАА). Триалкиламин

содержит 71% третичных аминов с числом атомов углерода 7-9. Максимальное содержание в данной фракции приходится на триоктиламин - 17,3%. В качестве разбавителей применяли ундинан, высшие карбоновые кислоты (ВКК) технической фракции $C_{17}-C_{20}$ и паффи.

Экстрагенты готовили путем добавления к расплавленным органическим растворителям рассчитанного количества экстракционных реагентов. После охлаждения экстрагент представлял собой твердую гомогенную массу.

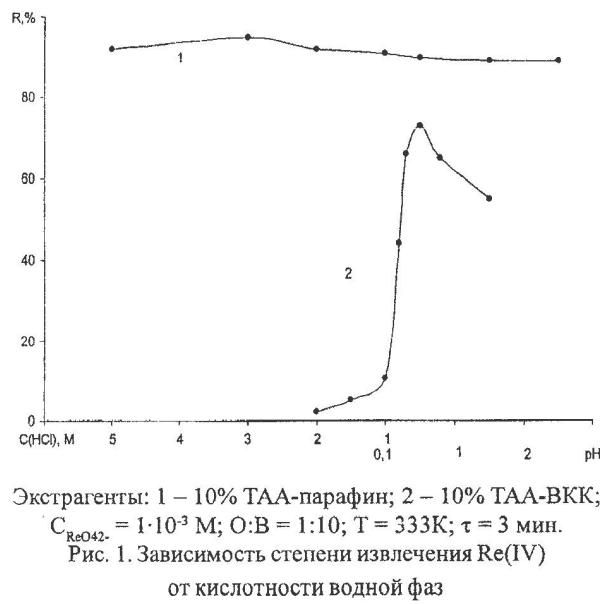
Экстракцию проводили при температуре 333 - 363 К в течение 3-х минут. Предварительными опытами было установлено, что этого времени достаточно для установления экстракционного равновесия. Соотношение объемов органической и водной фаз составляло 1:10, ионная сила растворов поддерживалась постоянной ($I = 5,0 \text{ LiCl}$). Разделение водной и органической фаз после охлаждения экстракционной системы проводили декантацией.

Концентрацию рения (IV) в водной фазе определяли спектрофотометрически по полосе светопоглощения в УФ области спектра [2]. Концентрацию рения в органической фазе вычисляли по разнице между исходной концентрацией металла и его концентрацией в водной фазе после экстракции.

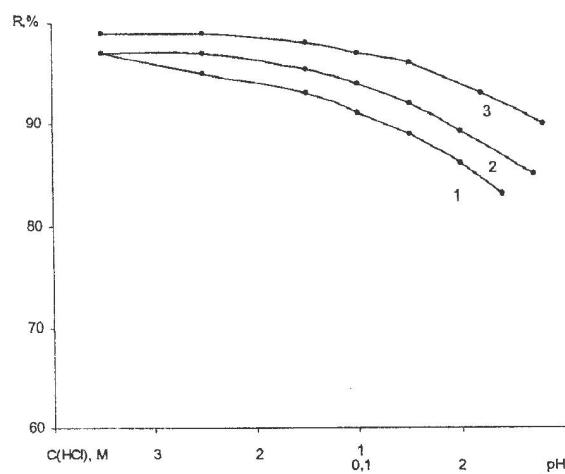
Результаты и их обсуждение

Влияние температуры. С целью определения оптимального режима процесса экстракции было изучено влияние температуры на извлечение ReCl_6^{2-} триалкиламином. Температуру варьирова-

ли в интервале 293-363 К, поддерживая значения Т с точностью ± 1 К. В качестве растворителя ТАА использовали ундекан во всем интервале температур и парафин в интервале -333-363 К.



Анализ зависимостей коэффициентов распределения рения от температуры показал, что процесс извлечения $ReCl_6^{2-}$ в интервале 293-323 К является эндотермическим. При дальнейшем повышении температуры коэффициенты распределения рения остаются постоянными, что свидетельствует о неизменности состава экстрагируемых комплексов. Извлечение рения (IV) можно проводить без строгого контроля температур в интервале 323-363 К.



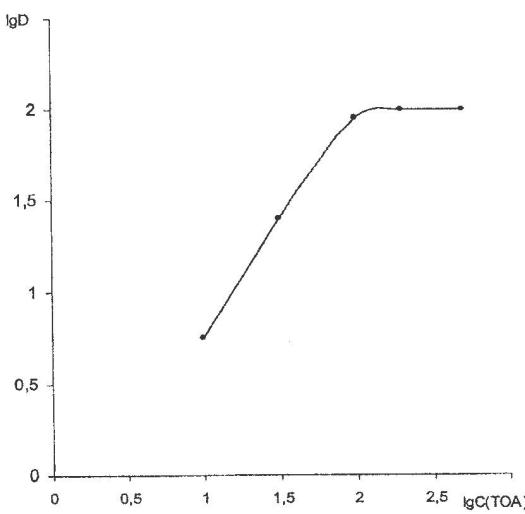
а) C_{TOA} , М: 1 – 0,075; 2 – 0,175; 3 – 0,25; м = const; б) C_{HCl} = 2,0 М; $C_{ReO_4^-}$ = $1 \cdot 10^{-3}$ М; О:В = 1:10; Т = 333К; т = 3 мин.

Влияние кислотности водной фазы. Изучение влияния кислотности водной фазы на экстракцию рения (IV) проводили при варьировании концентрации соляной кислоты в интервале 10^{-3} - 5,0 моль/л, используя в качестве разбавителей триоктиламина парафин и ВКК (рис.1).

При экстракции $ReCl_6^{2-}$ расплавом ТАА-парафин степень извлечения рения остается практически постоянной (93%) в широком интервале концентрации соляной кислоты 0,1 - 5,0 моль/л, незначительно уменьшаясь при дальнейшем снижении C_{HCl} . Экстракционная кривая рения при замене парафина на ВКК проходит через максимум (72%) при концентрации кислоты 0,5 моль/л. Отсутствие экстракции рения в области концентрации соляной кислоты 1,5 - 5,0 моль/л, вероятно, связано с уменьшением концентрации ТАА в результате образования его соли с карбоновыми кислотами в органической фазе.

Влияние концентрации амина. Экстракцию проводили при варьировании концентраций триоктиламина от 0,005 до 0,25 моль/л и концентрации HCl от 10^{-3} до 3,0 моль/л, применяя в качестве растворителя парафин.

Увеличение концентрации триоктиламина приводит к закономерному увеличению степени извлечения рения (рис. 2а). Степень извлечения рения монотонно уменьшается с увеличением значений pH водной фазы при всех изученных концентрациях амина. В логарифмических координатах коэффициент распределения рения - концентрация триоктиламина (рис.2б) данная зави-



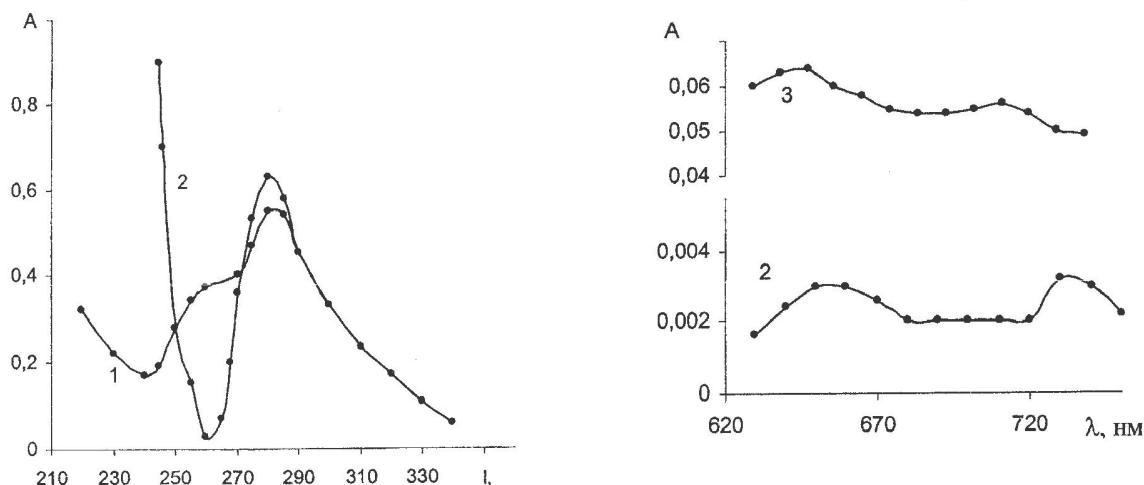
1 – ReCl_6^{2-} в 6М HCl; 2 – комплекс Re с ТОА в метаноле; 3 – комплекс Re с ТОА в дихлорэтане.

Рис. 3. Электронные спектры поглощения Re(IV) с ТОА

смость имеет прямолинейный участок с тангенсом угла наклона, близким к двум. Это свидетельствует о том, что в экстрагируемом комплексе на один атом рения приходится две молекулы триоктиламина и состав комплекса может быть представлен в виде $(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6$.

В качестве оптимальной концентрации экстракционного реагента для извлечения рения в анализе может быть выбрана концентрация ТОА(ТАА) 0,05-0,1 моль/л.

Электронные спектры экстрагируемых комплексов. Спектры синтезированных комплексов рения (IV) с триоктиламином были изучены в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (рис. 3).

Электронные спектры растворов комплексов $(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6$ в метаноле (рис. 3а) содержат интенсивную полосу поглощения при $\lambda=280$ нм, соответствующую полосе переноса заряда с молекулярных орбит, локализованных на атомах хлора, на молекулярные орбиты, локализованные преимущественно на атоме рения в комплексном ионе ReCl_6^{2-} . Положение этой полосы совпадает с полосой поглощения комплекса ReCl_6^{2-} в водном солянокислом растворе, следовательно, в процессе экстракции данный комплекс, не разрушаясь, переходит в органическую фазу.

Подтверждением этого является электронный спектр комплекса $(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6$ в видимой области (рис. 3б). Растворы экстрагируемого комплекса рения (IV) в дихлорэтане и метаноле имеют две полосы поглощения с максимумами при

длинах волн 640 нм (метанол), 650 нм (дихлорэтан) и при 730 нм, относящиеся к d-d-электронным переходам на орbitах, локализованных преимущественно на атоме рения. При использовании в качестве растворителя метанола наблюдается снижение интенсивности полос поглощения комплексов $(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6$ в видимой области по сравнению с дихлорэтаном. Возможно, это связано с ассоциацией молекул комплекса в полимерные агрегаты. Полученные результаты согласуются с данными, полученными в работе [3].

ИК-спектр экстрагируемого комплекса. ИК-спектры поглощения триоктиламина и его комплексов с Re (IV) измерялись на спектрометре ИК-10 в области 700 - 3800 см⁻¹. Образцы исследовались в виде жидкой пленки между окнами из кристаллов NaCl (KBr).

Валентные и деформационные колебания связи C-H в метильных и метиленовых фрагментах октильного радикала ТОА присутствуют в областях 3000 - 2800 см⁻¹ и 1500 - 1300 см⁻¹ соответственно. Положения данных полос практически не меняются при переходе от ТОА к его соединениям с ReCl_6^{2-} .

Наличие полос поглощения для комплексов рения (IV) в области 3150 - 3000 см⁻¹ свидетельствует об образовании внутримолекулярной водородной связи N-H...Cl в соединении $(\text{TOAH})_2[\text{ReCl}_6]$.

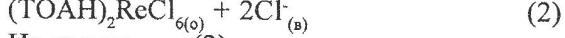
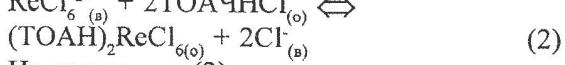
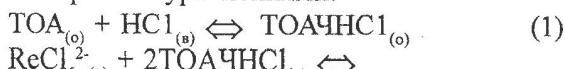
В отличие от спектра ТОА в спектрах рениевого комплекса появляются новые полосы поглощения в интервале частот 2775 - 2590 см⁻¹. По-

глощение в этой области для аминов связано с появлением заряженного аминного азота. Это позволяет предположить, что центром координирования в комплексе является атом азота.

В спектре свободного ТОА в области поглощения ниже 1300 см⁻¹ появляются не только различной природы деформационные колебания CH₃- и CH₂- групп (веерные и маятниковые), но и колебания миграционного характера. Следует отметить, что число полос поглощения в этой области в комплексах рения с ТОА сокращается, что указывает на образование более «жестких» структур в процессе комплексообразования.

Расчет константы экстракции. Выполненный комплекс исследований позволил установить состав экстрагируемого соединения рения и сделать вывод о том, что экстракция металла расплавами триоктиламина в парафине протекает по анионообменному механизму.

Схема процесса экстракции рения (IV) ТОА(ТАА) из растворов соляной кислоты может быть выражена уравнениями:



Из уравнения (2) при условии постоянства отношения коэффициентов активности компонентов в водной и органической фазах (что достигается поддерживанием постоянной ионной силы I=5 моль/л (LiCl)) получаем выражение для концентрационной константы экстракции:

$$K_{ex} = \frac{[(\text{TOAH})_2\text{ReCl}_6]_{(o)} \cdot [\text{Cl}^-]_{(s)}^2}{[\text{ReCl}_6^{2-}]_{(s)} \cdot [\text{TOA} \cdot \text{Cl}]_{(o)}^2} \text{ или}$$

$$K_{\text{ReCl}_6^{2-}} = \frac{C_{\text{Re}(o)} C_{\text{Cl}^-(s)}^2}{C_{\text{Re}(s)} C_{\text{TOA}(o)}^2}, \quad (3)$$

где C_{Re(o)}, C_{Re} - аналитические концентрации рения (IV) в органической и водной фазах соответственно. При этом:

$$\lg K_{ex} = \lg D - 2\lg C_{\text{TOA}(o)} - 2 pCl$$

С помощью приведенных уравнений рассчитана концентрационная константа экстракции рения (IV) для системы ТОА-парафин равная $\lg K_{ex} = 3,79 \pm 0,20$.

ЛИТЕРАТУРА

- Корыстылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.- М.: Изд. Академии наук СССР, 1962.- 311с.
- Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения.- М: Наука, 1974.
- Большаков К.А., Синицын Н.М., Травкин В.Ф., Решетова Л.П О взаимодействии некоторых соединений рения (IV) с аминами в экстракционных процессах // Журнал неорганической химии, 1970.-Т. 15.-№8. -С.2220-2226.

Резюме

Ренийді (IV) хлоридті ерітінділерден жоғарғы карбон қышқылдарындағы және парафиндердегі үшоктил(алкил)-аминмен экстракциялық бөліп алу зандылықтары қарастырылған. Ренийді бөліп алуға температуралын, су фазасының қышқылдылығының, экстрагент концентрациясының әсері зерттелген. YOA-нің парафиндердегі балқымасы тұз қышқылдының концентрациясы 0,1-5 М аралығында ренийді 95% бөліп алатыны аныкталды. Ренийді бөліп алу процесі эндотермиялық. Экстракциялық тепе-тендіктердің, экстрагирленетін қосылыстардың УК және ИК спектрлерінің анализі негізінде (YOA)₂ReCl₆ түрінде көрсетуге болатын бөлініл алынатын комплекстің кұрамы аныкталды. Ренийді (IV) YOA-мен экстракциялаудың $\lg K_{ex} = 3,79 \pm 0,20$ тең болатын концентрациялық тұрақтысы есептелді.

Summary

Regularities of selective extraction of rhenium (IV) trioctyl(alkyl)amine in paraffin and the higher carboxylic acids from chloride solutions are considered. Influence of temperature, acidity of a water phase, concentration of extractant on rhenium extraction is investigated. It is established, that the melt of TOA in paraffin extract the 95% of rhenium in the concentration range of a hydrochloric acid 0.1 – 5.0 M. The process of the rhenium extraction is endothermic. On the basis of the analysis of extraction equilibrium, ultraviolet and infrared spectrum of extracted compounds the structure of a getting complex which can be submitted as (TOAH)₂ReCl₆ is established. The concentration constant of rhenium (IV) extraction by TOA, equal $\lg K_{ex} = 3,79 \pm 0,20$ is calculated.

КазНУ им. аль-Фараби

Поступила 13.07.09