

Экстракция соляной кислоты и уранилхлорид а N-октиланилином

М. МРНКА, П. ЧЕЛЕДА

*Пражский химико-технологический институт, Кафедра технологии
ядерного горючего и радиохимии, Прага*

Из экспериментальных данных по химическому составу водной и органической фаз, вязкости и понижению точки замерзания органической фазы сделаны выводы о составе и строению экстрагированного комплекса в процессе экстракции хлорида уранила N-октиланилином из солянокислых водных растворов.

В настоящее время изучение экстракционных свойств высокомолекулярных аминов является важнейшей задачей гидрометаллургии редких металлов.

Ранее было показано, что применение аминов в гидрометаллургии обладает целым рядом преимуществ [1]. Хотя от первого сообщения по применению аминов для экстракционных целей [2] прошло много времени, до сих пор не существует теории, которая бы успешно объяснила механизм экстракции аминами. При этой экстракции первым вопросом является экстракция кислот. Нами было показано [3], что вместе с кислотой переходит в органическую фазу и вода, причем в органической фазе образуется соль хлорида N-октиланилина в трех формах — гидратированный двумя молекулами димер, и безводные мономер и тример.

В связи с тем, что многие авторы считают наблюдаемое отклонение от закона действия масс результатом полимеризации, протекающей в органической фазе, представляет интерес исследование этой фазы. В настоящее время предполагается, что соли металлов при экстракции реагируют с солями аминов и при этом возникают комплексные соединения за счёт координационных связей ионов металла с анионами солей аминов [4]. Т. Сато [5, 6] на основе инфракрасных спектров предполагает, что ионы алкил-аммония располагаются во внешней координационной сфере комплекса. Поскольку нами было показано, что вода, переходящая при экстракции соляной кислоты N-октиланилином в органическую фазу, присоединяется к соли хлорида N-октиланилина, можно ожидать, что она окажет существенное влияние на экстракцию уранилхлорида. Кроме того, свое влияние окажет и полимеризация.

Экспериментальная часть

В предложенной работе применялся N-октиланилин, синтезированный из октилового спирта в присутствии катализатора Раней-никеля [7].

N-октиланилин т. к. 162° при 12 мм рт. с., $n_{20}^D = 1,5105$, $d_{20} = 0,9023$. В качестве растворителя применялся бензол без тиофена. Все применяемые реагенты были марки ч. д. а.

Основным методом исследования были выбраны криоскопический метод и измерение вязкости. Содержание воды в органической фазе определялось электрометрическим титрованием с реактивом Фишера [8]. Концентрация кислоты в водной фазе определялась титрованием щелочью в присутствии индикатора метиловый красный; концентра-

ция кислоты в органической фазе определялась титрованием спиртовым раствором щелочи. Содержание урана в водной и органической фазе определялось методом Сахарова [9]. Вязкость измерялась на приборе Оствальда [10]. Экстракция проводилась в градуированных пробирках. Соотношение объемов фаз было 1 : 1 (10 мл). Предварительно было установлено, что равновесие устанавливается в течение нескольких секунд. Для надежности встрахивание проводилось 10 минут при комнатной температуре. После разделения фаз в водной фазе определялись концентрации кислоты и урана; для органической фазы измерялись вязкость, точка замерзания, определялись концентрация воды, урана и кислоты. Концентрация *N*-октиланилина в органической фазе была 0,25 и 0,5 моль/л, исходная концентрация иона уранила в водной фазе подобрана в пределах от 0,125 до 0,7 моль/л. Эти сверхстехиометрические по отношению к амину количества урана применялись с целью, чтобы сделать возможным полное превращение хлорида амина в комплексные хлороуранаты.

Результаты

На рис. 1 приведена зависимость концентрации урана и соляной кислоты в органической фазе от кислотности исходного раствора. Эти простые концентрационные координаты вместо коэффициентов распределения применены для наглядного сравнения стехиометрических отношений извлеченных в органическую фазу урана и соляной кислоты к амину. Как и следовало ожидать, экстракция урана начинается после перехода всего *N*-октиланилина в хлорид *N*-октиланилина (выше $[HCl] = 2$ моль/л). На следующих рисунках приведены зависимости точки замерзания (рис. 2) и изменение вязкости (рис. 3) органической фазы от концентрации соляной кислоты в водной фазе. Как видно из рисунков, вязкость органической фазы не подчиняется закону адитивности, а криоскопическая константа бензола рассчитанная для мономерных солей амина

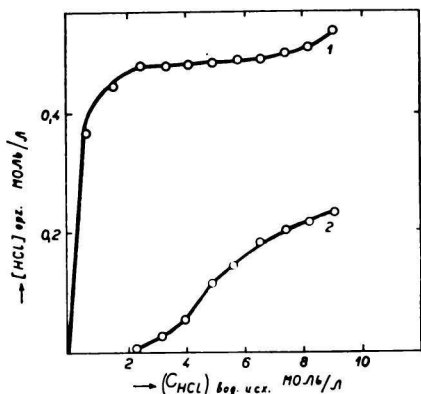


Рис. 1. Зависимость экстракции соляной кислоты и уранилхлорида *N*-октиланилином от исходной концентрации соляной кислоты в водной фазе (конц. *N*-октиланилина 0,5 моль/л).

1. экстракция соляной кислоты без хлорида уранила; 2. экстракция уранилхлорида из растворов соляной кислоты, содержащих 0,225 моль/л UO_2Cl_2 .

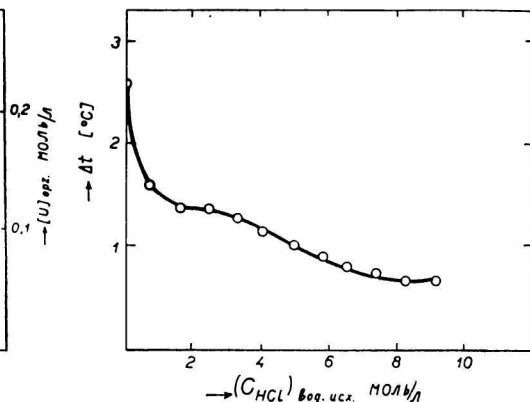


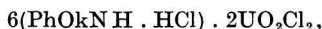
Рис. 2. Понижение температуры замерзания органической фазы в зависимости от исходной концентрации соляной кислоты в водной фазе (конц. *N*-октиланилина 0,5 моль/л, концентрация уранилхлорида в водной фазе 0,225 моль/л).

выходит значительно ниже 5. Все это свидетельствует о полимеризации солей амина в органической фазе.

На рис. 4 приведены экстракционные изотермы уранилхлорида для двух начальных концентраций хлорида *N*-октиланилина 0,5 и 0,25 моль. Из характера изотерм ясно видно насыщение органической фазы ураном при соотношении хлорида уранила к хлориду *N*-октиланилина равном 1 : 3. Поэтому можно сделать вывод, что в переходящем в экстрагент комплексе хлороураната на один атом урана приходится три катиона *N*-октиланилина. В нашем случае мы должны были ограничиться только методом насыщения. Логарифмический анализ, обычно применяемый для определения соотношения экстрагента к соли металла, в нашем случае не пригоден, т. к. неизвестны коэффициенты активности отдельных форм, присутствующих в органической фазе при высоких концентрациях. На основе полученных данных была рассчитана средняя степень полимеризации по уравнению:

$$n = \frac{c_0 \cdot 5,2}{\Delta t},$$

где c_0 — аналитическая концентрация *N*-октиланилина (свободного и связанного); 5,2 — криоскопическая константа бензола; Δt — понижение точки замерзания органической фазы. Полученные результаты приведены в таб. 1. Из таблицы видно, что хлороуранат *N*-октиланилина в органической фазе в значительной степени полимеризован. Средняя степень полимеризации по отношению к амину приближается к 6. Последнее показывает, что в органической фазе возникает соль, которую можно формально представить формулой



где Ok — октил; Ph — фенил.

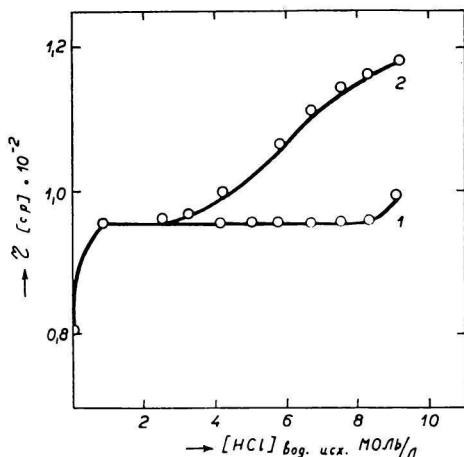


Рис. 3. Изменение вязкости органической фазы от исходной концентрации соляной кислоты в водной фазе (конц. *N*-октиланилина 0,5 моль/л).
1. без уранилхлорида; 2. в присутствии 0,225 моль/л уранилхлорида.

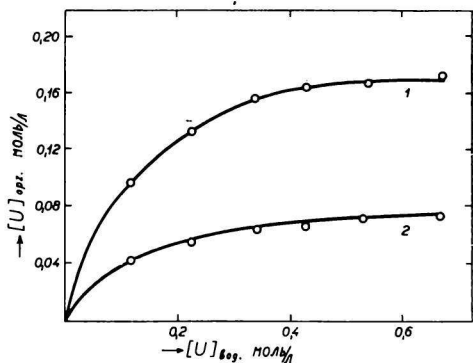


Рис. 4. Зависимость концентрации урана в органической фазе от равновесной концентрации урана в водной фазе (4,5-м HCl).
1. конц. *N*-октиланилина 0,5 моль/л;
2. конц. *N*-октиланилина 0,25 моль/л.

Таблица 1

Полимеризация соли *N*-октиланилина и уранилхлорида в бензоле при концентрации амина 0,5 моль/л

Конц. урана в в. ф. моль/л	Конц. урана в о. ф. моль/л	Вязкость ср	Понижение т. з. °С	Средняя степень полимеризации	$\frac{[\text{Амин}]}{[\text{Уран}]_{\text{орг}}}$
0,022	0,100	0,0104	0,91	3,7	5
0,092	0,132	0,0117	0,74	4,5	3,78
0,172	0,157	0,0128	0,67	5,0	3,18
0,262	0,165	0,0134	0,64	5,3	3,03
0,372	0,168	0,0136	0,60	5,6	2,97
0,494	*				

* При высшей концентрации урана в водной фазе начинается заметное восстановление урана в органической фазе (в водной фазе оказывается четырехвалентный уран, органическая фаза приобретает темносиний цвет вследствие образования продуктов окисления *N*-октиланилина).

При определении воды в органической фазе было найдено, что концентрация воды в этой фазе убывает с повышением концентрации извлеченного хлорида уранила. Полученные результаты приведены на рис. 5.

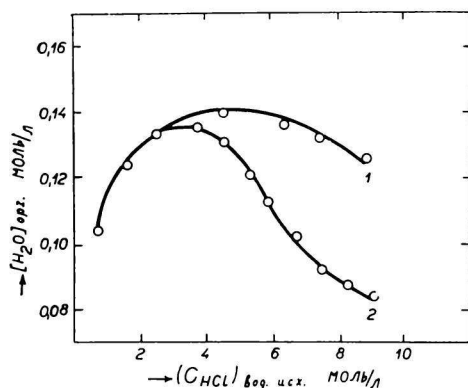


Рис. 5. Зависимость концентрации воды в органической фазе от исходной концентрации соляной кислоты в водной фазе (конц. *N*-октиланилина 0,5 моль/л).

1. без уранилхлорида; 2. в присутствии 0,225 моль/л уранилхлорида.

Дискуссия

Зависимость концентрации урана в органической фазе от концентрации соляной кислоты в водной фазе показывает, что экстракция урана начинается после перевода *N*-октиланилина в хлорид *N*-октиланилина. К. Колеман и К. Браун [11] ранее сообщили, что *N*-бутиланилин не экстрагирует уран. Этот вывод был сделан повидимому потому, что все амины испытывались при одинаковом значении pH ~ 1 без учёта их основности. *N*-октиланилин является слабым основанием и для полного пере-

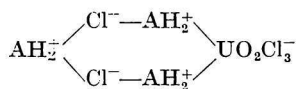
вода его в соль (экстрагирующую форму) необходима достаточная кислотность водной фазы.

Методом насыщения мы определили, что в возникающей в органической фазе соль имеет соотношение хлорида *N*-октиланилина к хлориду уранила равно 3 : 1. Из рис. 2 и таб. 1 вытекает, что эта соль в бензоле в значительной степени полимеризована. Причем в одной молекуле полимерной соли среднее число молекул амина приближается к 6. Как известно, металлы экстрагируются аминами в виде комплексных анионов, которые комбинируются с одновалентными функциональными группами экстракционного агента в электронейтральный ассоциат.

Ион уранила образует в хлоридной среде анионы $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Наличие заметных количеств трёхвалентного аниона $[\text{UO}_2\text{Cl}_5]^{3-}$, если он вообще устойчив в растворе, можно предполагать только в растворах хлоридов высокой концентрации. Молярное соотношение амина (*A*) к урану 3 : 1 находится в согласии с составом этого третьего комплекса; найденная степень полимеризации амина соответствовала бы в этом случае димерной соли $[(\text{АН}^+)_3\text{UO}_2\text{Cl}_5^{3-}]_2$. Однако, в таком случае, несмотря на малую устойчивость сказанного комплекса, трудно объяснить димеризацию возникшей соли. Если считать причиной димеризации образование водородной связи между одним из катионов АН^+ молекулы соли и лигандом Cl^- соседней молекулы соли, тогда не понятно, почему подобные связи не образуют остальные два катиона, а также катионы АН^+ соседней молекулы, вызывая сцепление молекул соли амина в макромолекулярную сетчатую структуру.

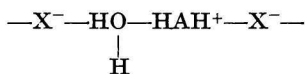
Как уже было сказано, хлорид *N*-октиланилина также присутствует в бензоле в виде димера. Мономерная соль появляется только в сильно разбавленных растворах. Этот димер содержит две молекулы воды. Повышение концентрации кислоты, вызывающее понижение активности воды в водной фазе, приводит к обезвоживанию соли с образованием безводного соединения, которое является тримером. Как показано в работе [3], наличие олигомеров как преобладающих форм можно объяснить образованием *циклических* структур. Этот вывод подтвержден исследованием инфракрасных спектров солей *N*-октиланилина [12]. Подобную циклическую структуру можно поэтому ожидать и в случае хлороуранатов *N*-октиланилина.

Как видно из рис. 1, экстракция урана не совпадает точно с кривой перевода свободного амина в хлорид. Она начинается при более высоких концентрациях соляной кислоты, причем в такой же степени, в какой осуществляется перевод димерного гидрата в безводный тример (рис. 5). Если предположить, что уран переходит в экстракт в виде аниона $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$, то естественным заключением явится предположение простого замещения одного из анионов Cl^- в тримерной молекуле хлорида одновалентным анионом хлороураната, что соответствует найденному химическому составу:



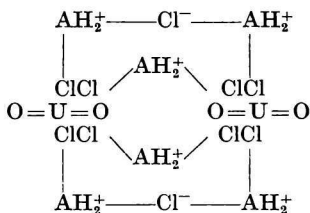
Для получения согласия с результатами криоскопических измерений необходимо предположить димеризацию этих циклов. Причиной димеризации нельзя считать образование водородных связей, как это найдено для гидратированной формы перхлората *N*-октиланилина [12], поскольку все протоны катионов АН_2^+ в случае соли урана заняты водородными связями внутри циклов. Для образования водородных связей между циклами необходимо наличие в числе частиц, входящих в циклы, молекул воды-способных образовать звенья между ионами АН_2^+ и анионами X^- и обладающих сво-

бодными группами —ОН:



Из рис. 5, однако видно, что образование хлороураната амина связано с понижением содержания воды. Отсюда вытекает, что описанное соединение является производным безводного тримера, а не димерных гидратированных циклов.

Единственным возможным механизмом образования циклов в таких условиях является присоединение аниона Cl^- одного цикла к аниону $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$ соседнего цикла с образованием двухвалентных анионов $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Если предположить, что водородные связи внутри циклов присоединены к разным лигандам Cl^- , располагающимся в экваториальной плоскости аниона хлороураната, то строение возникшей соли можно представить формулой:



Как можно убедиться на основе простого термодинамического расчёта, образование такой структуры, хотя её составной частью являются анионы $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, зависит лишь от активности хлорида уранила в водной фазе и активности хлорида амина в органической фазе и не зависит от отношений концентраций комплексов $[\text{UO}_2\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ в водной фазе.

Присоединением молекул тримера хлорида *N*-октиланилина к хлориду уранила нарушается равновесие между тримером и димером хлорида *N*-октиланилина. Димер соли *N*-октиланилина, содержащий в цикле воду, переходит в безводный тример хлорида *N*-октиланилина. Этим можно объяснить понижение содержания воды в органической фазе при наличии урана по сравнению с экстрактами, полученными в отсутствие урана.

EXTRAKCE KYSELINY CHLOROVODÍKOVÉ A CHLORIDU URANYLU *N*-OKTYLANILINEM

М. Мрнка, J. Čeleda

Katedra technologie jaderných paliv a radiochemie Vysoké školy chemickotechnologické,
Praha

Byla zkoumána extrakce kyseliny chlorovodíkové a chloridu uranylu *N*-oktylanilinem. Cestou nasycování byl zjištěn poměr chloridu uranylu k chloridu *N*-oktylanilina 1 : 3. Kryoskopickými a viskozitními měřeními byla zjištěna dimerizace této soli v benzenu. Stanovení vody v extraktu a střední stupeň polymerizace ukazují, že se chlorid uranylu extrahuje bezvodným trimerem chloridu *N*-oktylanilina.

EXTRACTION OF HYDROCHLORIC ACID AND URANYL CHLORIDE BY
N-OCTYLANILINE

M. Mrnka, J. Čeleda

Department of Technology of Nuclear Fuels and Radiochemistry, Institute
of Chemical Technology, Prague

The extraction of hydrochloric acid and uranyl chloride by *N*-octylaniline was investigated. The equilibrium rate of uranyl chloride to *N*-octylaniline was found to be 1 : 3. By cryoscopic and viscometric measurement the dimerization of this salt in benzene was ascertained. Water determination in the extract, as well as the average polymerization degree reveal that uranyl chloride is extracted by anhydrous *N*-octylanilinium chloride trimere.

Translated by Z. Votický

ЛИТЕРАТУРА

1. Mrnka M., Málek Z., *Chem. průmysl* **12**, 297 (1962).
2. Smith E. L., Page J. E., *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **67**, 49 (1948).
3. Mrnka M., Čeleda J., *Chem. průmysl* **15**, 265 (1965).
4. Черняев И. И., Эллерт Г. В., *Атомная энергия* **14**, 383 (1963).
5. Sato T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1267 (1962).
6. Sato T., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 441 (1963).
7. Rice R. G., Kohn E. J., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4052 (1955).
8. Митчел Д., Смит Д., *Акваметрия*, 87. Изд. ИЛ, Москва 1952.
9. Марков В. К. (Ред.) 5, *Уран, методы его определения*, 163. Москва 1960.
10. Brdička R., *Základy fyzikální chemie*, 175. Praha 1952.
11. Колеман К., Браун К., Мур Дж., Аллен К., *Тр. Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии, Женева 1958. Избранные доклады иностранных ученых*. Атомиздат, Москва 1959, т. 7, стр. 352.
12. Mrnka M., Čeleda J., *Chem. průmysl* **17**, 403 (1967).

Поступило в редакцию 10. 1. 1967

*Адрес авторов:**Ing. Miroslav Mrnka, CSc., doc. Ing. Jiří Čeleda, CSc., Katedra technologie jaderných paliv a radiochemie VŠCHT, Praha, Technická 1905.*