

УДК 547.386: 541.49: 542.61

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-57-62

Т.Д. Батуева¹, М.Г. Щербань²

¹ Институт технической химии Уральского отделения Российской Академии наук, Пермь, Россия

² Пермский государственный Национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

АДСОРБЦИЯ ГИДРАЗИДОВ И N',N'-ДИАЛКИЛГИДРАЗИДОВ КИСЛОТ VERSATIC НА ГРАНИЦЕ ЖИДКОСТЬ–ГАЗ ИЗ КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕД

Изучена адсорбция на границе жидкость – газ α -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic, содержащих вместо карбоксильной группы гидразидные - C(O)NHNH₂ и C(O)NHN(CH₃)₂, в кислых и нейтральной средах.

Ключевые слова: кислоты Versatic; поверхностное натяжение; адсорбция; поверхностная активность.

T.D. Batueva¹, M.G. Shcherban²

¹ Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of science

² Perm State University, Perm, Russia

VERSATIC ACID HYDRAZIDES AND N',N'-DIALKYL HYDRAZIDES AS ADSORPTIVE AGENTS FROM ACIDIC AND NEUTRAL MEDIA AT THE LIQUID-GAS INTERFACE

The mechanism of absorption of Versatic α -branched tret-carboxylic acids containing hydrazide groups C(O)NHNH₂ and C(O)NHN(CH₃)₂ instead of the carboxylic one from acidic and neutral media at the liquid-gas surface is discussed.

Keywords: Versatic acids; surface tension; adsorption; surface activity.

Введение

Экстракционные и флотационные методы извлечения, разделения и концентрирования металлов в настоящее время широко используются в различных областях промышленности. Среди известных комплексообразователей для экстракции и флотации цветных металлов особое место занимают N,O-содержащие органические соединения, в число которых входят и гидразиды – бидентатные лиганды, применяемые в том числе при экстракции Re (VII) [1, 2]. К недостаткам гидразидов, несмотря на их высокую селективность, можно отнести ограниченную растворимость в углеводородных растворителях и относительно невысокую емкость. Можно предположить, что физико-химические и комплексообразующие свойства реагентов могут быть существенно улучшены за счет разветвленной структуры заместителей и увеличения растворимости комплексных соединений.

Кислоты Versatic являются эффективными экстрагентами ионов металлов рения, никеля, кобальта и производятся в промышленных объемах в виде ряда фракций. Продукты, полученные на их основе, обладают гидролитической стабильностью и стойкостью к действию широкого спектра химических реагентов [3–6].

В связи с этим представляет интерес изучение поверхностно-активных свойств гидразидов и дизамещенных гидразидов, синтезированных на основе кислот Versatic. Настоящая работа посвящена изучению закономерностей адсорбции гидразидов и дизамещенных гидразидов кислот Versatic на границе жидкость – газ.

Результаты и обсуждение

Гидразиды RCONHNH₂ с общей суммой атомов углерода равной 10 (ГД 10) получали взаи-

модействием ангидрида кислот Versatic с избытком гидразин-гидрата при охлаждении и последующей отмывкой выделившихся в реакции карбоновых кислот раствором 2 моль/л КОН и водой. Реагенты RCONHN(CH₃)₂ с общей суммой атомов углерода равной 12 (ДМГД 10) синтезировали ацилированием 1,1-диметилгидразина (в гексане) хлорангидридом кислоты Versatic; в качестве акцептора HCl использовали избытки 1,1-диметилгидразина. RCONHN(CH₃)₂ после отгонки гексана очищали аналогично гидразиду. Индивидуальность ГД 10 и ДМГД 10 подтверждена данными элементного анализа (анализатор углерода, водорода, азота и серы CHNS-932 (LECO Corporation, США)), хромато-масс-спектроскопией (снятыми на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка HP-5ms, 30 м · 0,25 мм, 0,25 мкм, газ-носитель – гелий, ионизация электронным ударом (70 эВ)), ИК-спектрами (снятыми на Фурье-спектрометре IFS 66/S Bruker), спектрами ЯМР ¹H (полученными на спектрометре «MERCURY plus 300») и анализом на содержание основного вещества (кондуктометрическим титрованием [7]. Содержание основного вещества в реагентах ГД и ДМГД составляло 92–96 %.

Адсорбцию ГД 10 и ДМГД 10 на границе раздела вода – воздух изучали стагагмометрическим методом.

Зависимость поверхностного натяжения растворов ГД 10 и ДМГД 10 на границе с воздухом изучали в воде, 0,1М HCl и 1М H₂SO₄. Выбор среды был обусловлен растворимостью исследуемых соединений.

Типичная изотерма поверхностного натяжения ГД 10 и ДМГД 10 приведена на рис. 1.

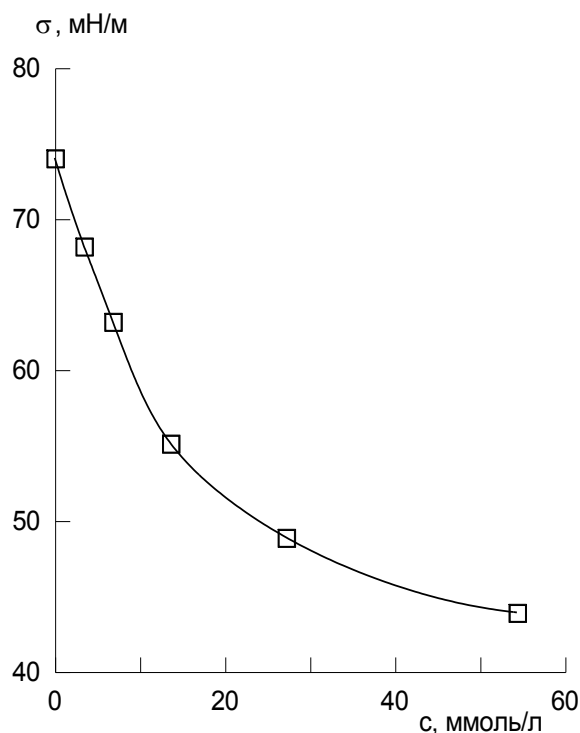


Рис.1. Изотерма поверхностного натяжения ГД 10 в 0,1 М НСІ

Резкий спад поверхностного натяжения наблюдали в области низких концентраций ПАВ, что отвечало постепенному формированию монослоя на межфазной границе, по мере дальней-

шего увеличения концентрации ПАВ в растворе значения поверхностного натяжения стабилизировались.

Таблица 1

Влияние среды на значения поверхностного натяжения ГД 10 и ДМГД 10

С _{ГД 10} , г/л 0.1 М НСІ	σ, мН/м	С _{ДМГД 10} , г/л Н ₂ О	σ, мН/м	С _{ДМГД 10} , г/л 1М Н ₂ SO ₄	σ, мН/м
0	72	0,22	55	0,32	49
0,63	66	0,11	58	0,16	56
1,25	62	0,05	62	0,08	63
2,50	54	0,028	64	0,04	67
5,00	47	0	72	0	72
10,00	42	–	–	–	–

Таблица 2

Влияние среды на поверхностно-активные характеристики ГД 10 и ДМГД 10

ПАВ	ККМ, ммоль/л	G, Н·м ² /моль	σ _{ККМ} , мН/м
ГД 10, 0,1 М НСІ	18	1,1	52
ДМГД 10, Н ₂ О	0,3	46,7	58
ДМГД 10, 1М Н ₂ SO ₄	1,0	21,0	51

Полученные зависимости позволяют определить значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и поверхностной активности ГД 10 и ДМГД 10 $\Gamma = \lim_{c \rightarrow 0} (-\frac{d\sigma}{dc})$, рассчитанной как тангенс угла наклона начального участка изотермы поверхностного натяжения [8] (табл. 1, 2).

Наиболее предпочтительным подходом к исследованию механизма адсорбции является изучение изотерм. На основании данных зависимости поверхностного натяжения от концентрации по уравнению Гиббса

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right) \quad (1)$$

нами были рассчитаны изотермы адсорбции изученных ПАВ на границе вода – воздух (рис. 2, а).

Процесс адсорбции ГД 10 и ДМГД 10 во всех изученных средах описывался изотермой Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (2)$$

Для определения констант уравнения провели линейризацию изотерм в координатах $C/\Gamma = f(C)$ (рис. 2, б). Значения констант уравнения, а также площадь поперечного сечения молекул в адсорбционном слое приведены в табл. 3.

Таблица 3

Влияние среды на константы уравнения Лэнгмюра и параметры поверхностного слоя ГД 10 и ДМГД 10

ПАВ	Уравнение	Γ_{∞} , мкмоль/м ²	K, м ³ /моль	$S_0 \cdot 10^{20}$, м ²
ГД 10, 0,1 М HCl	$Y = 0,042 \cdot X + 1,297$	23,8	0,032	7,0
ДМГД 10, H ₂ O	$Y = 0,277 \cdot X + 0,036$	3,6	7,7	46,1
ДМГД 10, 1М H ₂ SO ₄	$Y = 0,048 \cdot X + 0,105$	20,8	0,45	7,8

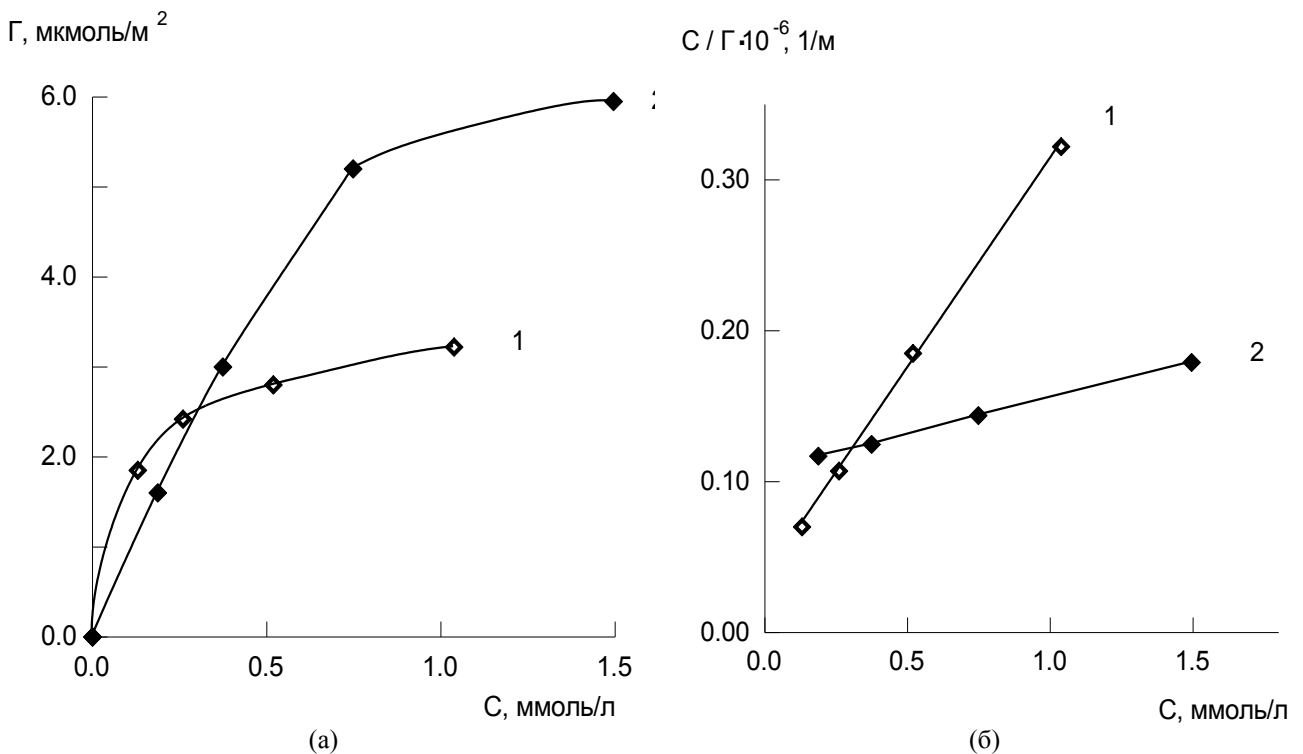
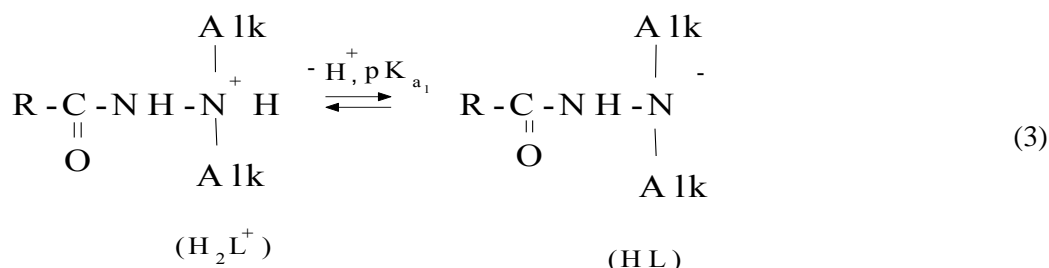


Рис. 2. Изотермы адсорбции ДМГД 10 (а) и их линейризация (б) в воде (кривая 1) и 1М H₂SO₄ (кривая 2)

Проведенные расчеты показывают, что в кислой среде выполняется правило Ребиндера: значения величины предельной адсорбции и площади поперечного сечения молекул для гомологов ГД 10 и ДМГД 10 в кислых средах достаточно

близки. Рост значений адсорбции ДМГД 10 в 1М H_2SO_4 по сравнению с водной средой связан с протонизацией реагента диметилгидразидов на межфазной границе, протекающей с образованием поверхностно-активных катионов (3):



Заключение

Показано, что адсорбция на границе жидкость – газ в кислых и нейтральной средах α -разветвленных третичных карбоновых кислот Versatic, содержащих вместо карбоксильной группы гидразидные – $C(O)NHNH_2$ и $C(O)NHN(CH_3)_2$ удовлетворительно описывается изотермой Лэнгмюра. Определены параметры поверхностного слоя. Показано, что адсорбция ГД и ДМГД в кислых средах подчиняется правилу полярностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00025-а.

Библиографический список

1. Ритчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983. 407 с.
2. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. М.: Атомиздат, 1997. 304 с.
3. Батуева Т.Д., Радушев А.В., Дегтев М.И. Способ выделения ионов рения (VII) из вод-

ных растворов Патент РФ № 2382670. // Б.И. 2010, 6.

4. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. Separation science and technology. 2015. Vol. 50, № 4, P. 512–519.
5. Батуева Т.Д., Пашикина Д.А., Темерев С.В. // Известия Алт. гос. ун-та. 2014. № 3 (1). С. 166–172.
6. Радушев А.В., Батуева Т.Д., Стрельников В.Н. и др. Способ извлечения никеля (II) из водных кислых растворов, содержащих другие металлы. Патент РФ № 2485191.
7. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1982. С. 116
8. Колла В.Э., Бердинский И.С. Фармакология и химия производных гидразина. Йошкар-Ола: Марийское книжное изд-во, 1976. 264 с.
9. Греков А.П., Сухорукова С.А. Полимеры на основе гидразина. Киев: Наукова Думка, 1976. 214 с.

References

1. Ritchi FG.M. and Ashbruk A.V. (1983), *Ekstraksiya. Prinsipy I primenenie v metallurgii*

- [Extraction. Principles and application to metallurgy], Metalluggiya, Moscow, SU. (In Russ.).
2. Mezhev E.A. (1997) *Ekstraksiya aminami, solyami aminov i chetvertichnykh ammonievnykh osnovanii* [Extraction by amines, amine salts and quarternal ammonium bases], Atomizdat, Moscow, Ru. (In Russ.).
 3. Batueva T.D., Radushev A.V., Degtev M.I. Patent № 2382670 Ru.
 4. Radushev A.V., Batueva T.D., Kataev A.V. (2015) Separation science and technology, vol.50, no.4, pp. 512–519.
 5. Batueva T.D., Pashkina L.A., Temerev S.V. (2014), *Izvestiya Altaiskogo Universiteta*, no. 3(1), pp.166-172.
 6. Radushev A.V., Batueva T.D., Strelnikov V.N., Fleitlikh I.Yu., Grigorieva N.A., Pashkov G.L. Patent № 2485191 Ru.
 7. Bernshtein I.Ya. and Kaminsky Yu.L. (1982) *Spektrofotometricheskii analiz v organicheskoi khimii*, [Spectrophotometric analysis in organic chemistry], Khimia, Leningrad, SU. (In Russ.).
 8. Kolla V.E. and Berdinsky I.S. (1976), *Farmakologiya i khimiya proizvodnykh gidrazina* [Pharmacy and chemistry of hydrazine derivatives], Maryizdat, Yoshkar-Ola, SU. (In Russ.).
 9. Grekov A.P. and Sukhorukhova S.A. (1976), *Polimery na osnove gidrazina* [Polymers on the base of hydrazine], Naukova Dumka, Kiev, SU. (In Russ.).

Поступила в редакцию 23.09.2016 г.

Об авторах

Батуева Татьяна Дмитриевна,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник,
Институт технической химии УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3.
tdbatueva@mail.ru

Щербань Марина Григорьевна,
кандидат химических наук,
доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ma-she74@mail.ru

About the authors

Batueva Tatyana Dmitrievna,
candidate of chemistry,
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of
RAS,
614013, 3, Acad. Koroleva St., Perm, Russia
tdbatueva@mail.ru

Shcherban' Marina Grigor'evna,
candidate of chemistry,
associate professor of the Department of physical
chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
ma-she74@mail.ru

Информация для цитирования:

Батуева Т.Д., Щербань М.Г. Адсорбция гидразидов и N',N'-диалкилгидразидов кислот Versatic на границе жидкость-газ из кислых и нейтральных сред // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 57–62. DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-57-62

Batueva T.D., Shcherban M.G. *Adsorbsiya gidrazidov i N',N'-dialkilgidrazidov kislot Versatik na granitse zhidkost-gaz iz kislykh i neutralnykh sred* [Versatic acid hydrazides and N',N'-dialkylhydrazides as adsorptive agents from acidic and neutral media at the liquid-gas interface] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY. 2016. № 3(23). P. 57–62. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-57-62.