

*Əlyazması hüququnda*

**SEVINC RƏHİM QIZI MƏMMƏDOVA**

**URAN VƏ TORIUMUN BIS-(2-HİDROKSI-5-ALKİL-  
BENZİL)AMIN VƏ XLORNAFTEN TURŞULARI İLƏ  
EKSTRAKSIYASI**

İxtisas: 2303.01 – «*Qeyri-üzvi kimya*»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiyanın

**A V T O R E F E R A T I**

**Bakı – 2017**

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi rəhbər:** AMEA-nın müxbir üzvü, t.ü.e.d., prof.  
**Mübariz Əhmədov**  
**k.ü.f.d. dos. Vəli Babayev**

**Rəsmi opponentlər:** kimya üzrə elmlər doktoru, professor  
**Minirə Ağahüseynova**

kimya üzrə elmlər doktoru, professor  
**Özbək Əliyev**

**Aparıcı təşkilat:** Azərbaycan Texniki Universiteti  
(“Kimya” kafedrası)

Dissertasiya işinin müdafiəsi “\_\_\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017-ci il, saat \_\_\_\_\_ da Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun nəzdində Dissertasiya Şurasının (D.01.021) iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı ş., Az1143, H.Cavid prospekti, 113, e-mail:  
[itpcht@itpcht.az](mailto:itpcht@itpcht.az)

Dissertasiya işi ilə akad.M.Nağıyev adına AMEA-nın Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2017-ci il tarixində göndərilmişdir.

**D.01.021 Dissertasiya Şurasının**  
**Elmi katibi, k.ü.f.d., b.e.i.**

**S.Ə.Əliyeva**

## İşin ümumi xarakteristikası

**Mövzunun aktuallığı.** Nüvə yanacağı və şualanmış materialların emalı zamanı çoxlu miqdarda tullantılar əmələ gəlir. Radiokimyəvi müəssisələrin tullantılarının zərərsizləşdirilməsi problemi əsas kimya və əlvan metallurgiya zavodlarının tullantılarının zərərsizləşdirilməsi ilə müqayisədə daha mürəkkəb olur. Radiokimyəvi müəssisələrin tullantılarının zərərsizləşdirilməsi probleminin həlli onların emalının kompleks sxeminin reallaşmasını tələb edir. Son 20 ildə radioaktiv tullantıların istifadəsi üzrə texnologiyaların çoxlu variantları təklif olunmuşdur. Seçicilik, məhsuldarlıq, fasiləsizlik, başlıcası isə avtomatlaşdırmanın mümkünlüyü baxımından əsas perspektiv metodlardan biri ekstraksiya metodu sayılır.

Bununla əlaqədar olaraq yeni ekstragentlərin axtarılıb tapılması, sintezi, onların elementlərə qarşı ekstraksiya qabiliyyətinin ardıcıl və hərtərəfli tədqiq və tətbiq edilməsi aktuallığı ilə seçilir. Aydın ki, bu sahədə aparılan hər bir iş ekstraksiya kimyasının inkişafına səbəb olur və praktiki məsələlərin həllini sürətləndirir. Bu baxımdan naften turşularının ucuz əldə olunması, metallara qarşı yüksək ekstraksiya tutumlu olması onların praktiki tətbiq olunma mümkünlüyünü təmin etmiş olur. Lakin naften turşuları bir əsaslı zəif turşular kimi metalları əsasən nisbətən aşağı turşuluqlu sulu məhlullardan ayıra bilir ki, bu da o qədər də seçicilik xarakterinə malik deyil. Turşuların ekstraksiya texnologiyasında sonrakı tətbiqi onların ekstraksiya göstəricilərinin yaxşılaşdırılmasından asılı olur. Bu nöqtəyi nəzərdən naften turşularının ekstraksiya göstəricilərinin yaxşılaşdırılması sahəsində əsas real istiqamətlərdən biri karbohidrogen radikalında bir və bir neçə atomların elektromənfi əvəzləyicilərlə, məsələn, xlorla əvəz olunmasıdır. Turşuların bu yüsulla modifikasiya olunması zamanı turşuluq xüsusiyyətləri güclənir, müvafiq olaraq daha yüksək turşulu məhlullardan metalların ayrılması həyata keçirilir, beləliklə də onların selektivliyi artır.

Bununla əlaqədar olaraq vahid nəzəri və hazırlanmış təkliflər hələlik mövcud deyil. Fərdi maraq sənaye bazası olan kommertiya baxımından ucuz və effektiv ekstragentlərin yaradılması və axtarılmasını təklif edir.

Dissertasiya işinin aktuallığını ekstraksiya kimyası və texnologiyası təşkil edir və onların bir hissəsi müvəffəqiyyətlə tətbiq edilmişdir.

**İşin məqsədi.** Sulu məhlullardan uran və toriumun çıxarılması üçün sənaye bazası olan effektiv ekstragentlərin sintezi, ikifazlı sistemdə uran və torium ionlarının qarşılıqlı kimyəvi təsirinin öyrənilməsi və tərkibində neytral duzlar saxlayan sulu məhlullardan çıxarılması.

Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı **konkret məsələlər** qoyulmuş və həll edilmişdir:

-uran və toriumun optimal ekstraksiya şəraitinin öyrənilməsi və çıxarılmasının mexanizmi;

-neytral duzların ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) təsiri, üzvi fazada ekstragenlərin qatılığı, uran və toriumun ekstraksiyasına üzvi həlledicilərin və üzvi əsasların təbiətinin öyrənilməsi;

-uran və toriumun müvafiq xlornaften və benzoatlarının əmələgəlmə şəraitinin öyrənilməsi;

-göstərilən metalların təmiz xlornaften və benzoatlarının alınması üsullarının hazırlanması və onların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi (termiki davamlılıq, suda və üzvi həlledicilərdə həllolmaları və udulmanın infraqırmızı spektrləri);

-alınan nəticələrin, uranın və toriumun xlornaften turşuları və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin vasitəsilə ekstraksiyası zamanı ayrılması üçün praktiki tətbiq olunması.

**Elmi yeniliklər.** Uran və toriumun sulu məhlullardan çıxarılması üçün reagent qismində ilk dəfə naften turşuları əsasında sintez olunmuş xlornaften turşuları və sintez olunmuş bis(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin qismində yeni sinif maddələr təklif olunmuşdur. Hər iki reagent sənaye bazasına malikdir. Təklif olunan reagentlər qismində ilk dəfə uran və toriumun ekstraksiya sistemlərində hansı formada mövcud olması sistemli şəkildə tədqiq edilmiş, onların fazalararası paylanmasının qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir. Aşkar olunmuşdur ki, uran və toriuma qarşı bu reagentlər yüksək ekstraksiya xüsusiyyətlərinə malikdir. Ekstraksiya olunan maddələrin təbiəti və xarakteri müəyyən edilmişdir.

Müxtəlif metodlar vasitəsilə müəyyən olunub ki, uran və torium sulu məhlullardan ion-mübadilə mexanizmi üzrə ekstraksiya olunur.

Təklif olunan xlornaften turşuları və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ekstragentlərin uran və toriumun çıxarılması zamanı məlum fosfor üzvi ekstragentlərlə müqayisəli analizi ədəbiyyatda məlum deyil, bu da dissertasiya işinin yeniliyidir.

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Optimal şəraitdə sintez olunmuş xlornaften turşuları və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ekstragentlərinin tətbiqi ilə uran və toriumu onların duz tərkibindən asılı olmadan neytral tullantı sularından tam şəkildə çıxarılmasını təmin edir; bu zaman mühitin pH-nın tənzimlənməsində sənayedə tətbiq olunan turş və neytral fosforüzvi birləşmələrin, yaxud onların qarışığının əlavə əməliyyatlarsız köçməsinə şərait yaradır, reagentin kifayət qədər sərfini (0.04-0.05 M 1M fosforüzvi birləş-

mələrə qarşı) aşağı salır, prosesi yüngülləşdirir. Digər tərəfdən ucuz sənaye bazasına malik olan xlornaftən turşularının kommertiya mümkünlüyü ekstraksiya reagentləri qismində real məhlullar üzərində texnoloji sxemlərlə tətbiq üçün təklif oluna bilər.

**Aprobasiya.** Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə edilmişdir: H.B.Şahtaxtinskiyin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş konfransı (Bakı, 2000); Azərb.Dövlət Pedaqoji Universitetinin 80 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2001); professor,müəllim heyətinin 61-ci elmi konfransının materialları (Bakı, 2001); “Zərif üzvi sintez və kataliz” üzrə beynəlxalq konfrans, ADNA (Bakı, 2001); BDU-nin II Respublika elmi konfransı (Bakı, 2002); AMEA-nın müxbir üzvü X.S.Məmmədovun 75-illik yubileyinə həsr olunmuş konfransı (Bakı, 2002); akademik M.F.Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2003); T.N.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş konfransı (Bakı, 2011); akademik M.Nağıyevin 105 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2013).

**Çap olunmuş əsərlər.** Dissertasiyanın mövzusu üzrə 19 elmi əsər, o cümlədən elmi jurnallarda 8 məqalə və 11 məruzə tezisi çap olunmuşdur.

**İşin həcmi və strukturu.** Dissertasiya girişdən, dörd fəsildən, əsas nəticələrdən və istifadə olunmuş elmi ədəbiyyat siyahısından ibarət olub, 162 səhifədən, 53 şəkildən, 49 cədvəldən ibarətdir.

## İŞİN ƏSAS MƏZMUNU

**Girişdə** dissertasiya işinin aktuallığı əsaslandırılmış, işin məqsədi, alınan nəticələrin elmi yeniliyi və praktiki əhəmiyyəti göstərilmişdir.

**I fəsil** ədəbiyyat icmalına həsr edilmişdir. Uran və toriumun müşayiətedici elementlərdən ayrılması və çıxarılması üsulları haqqında məlumat verilmiş, ekstraksiya üsulunun xüsusiyyətləri və tətbiqi haqqında şərh göstərilmiş, uran və toriumun üzvi və turş reagentlərlə ekstraksiya prosesi təhlil edilmişdir. Nəticədə uran və torium ionlarının ekstraksiyası üçün əlverişli ekstragentlərdən istifadə olunması müəyyənləşdirilmişdir.

**II fəsil** ilkin maddələr, onların xarakteristikası və tədqiqat üsuluna həsr olunmuşdur. Metalların istənilən reagentlə ekstraksiyası prosesləri bir neçə ardıcıl mərhələlərdən ibarətdir: metalın duzundan ilkin məhlulun hazırlanması, reagent məhlulunun və ekstraksiya qarışıqlarının hazırlanması, fazalar arasında metalların paylanma dərəcəsinin təsiredici amillərdən asılılığının öyrənilməsi, ekstraksiya mexanizminin dəqiqləşdirilməsi və ekstraksiya olunan birləşmələrin tərkibinin təyini.

Reagent kimi 1 mm.c.st.-də 120–160°C temperatur intervalında qovul-

muş xloroform turşusu və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amindən istifadə edilmişdir. Su fazasının pH-nın dəyişdirilməsi üçün başlanğıc məhlula NaOH və HCl (bir çox halda 0,1N) məhlullarından istifadə edilmişdir, ölçmə DPU-01 tipli cihazda şüşə və doymuş kolomel elektrodlarından istifadə etməklə aparılmışdır və cihazın hazırlanması üçün pH=2,1; 3,6; 5,86 və 7,0 standart bufer məhlullarından istifadə edilmiş, ekstraksiya 150 ml-lik bölgü qıflarında həyata keçirilmişdir. Su və üzvi fazaların nisbəti  $Y_s:Y_u=20\%$  və ya 15:5 ml götürülmüşdür. Fazaların kontaktı silkələyici aparatda həyata keçirilmişdir. Təbəqələr tam aydın olduqdan sonra fazalar bir-birindən ayrılmışdır.

Paylanma əmsalı  $D=C_b/C_s$  düsturuna görə hesablanmışdır.  $C_u$  və  $C_s$  tədqiq edilən metalın su və üzvi fazada tarazlıq qatılığıdır.

Metalın çıxarılma dərəcəsi

$$R\% = \frac{D \cdot 100}{D + \frac{Y_s}{Y_b}}$$

düsturu ilə təyin edilmişdir.

$Y_s$  və  $Y_u$  - müvafiq fazaların həcmi göstərir.

Metalların tarazlıq fazalarında təyini aşağıdakı üsullarla öyrənilmişdir. Su fazasında uranın qatılığını təyin etmək üçün böyük olmayan ayrıcı qıf 1-0,5 ml (uranın miqdarından asılı olaraq) yoxlanılan məhlul tökülür, sonra ona 6 ml 0,1 M xloroformda həll olmuş oksixinolin məhlulu əlavə edilir və bir dəqiqəyə yaxın çalxalanır. Fazalar tamamilə ayrıldıqdan sonra üzvi təbəqə quru süzgəcdən optiki təbəqəsinin qalınlığı 10 mm olan küveytə buraxılır və optiki sıxlığı ölçülür. Boş nümunə kimi oksixinolinin xloroformda məhlulu götürülür. Üzvi fazada uranın təyini üçün onun əvvəlcə sentrafuqalayır, sonra ondan 2 ml götürür və 2 dəfəyə 4 ml xlorid turşusu məhlulu ilə (1:4) reekstraksiya edilir. Reekstraksiyadan sonra su fazası ayrılır, pH 4-5 yaradılır (NaOH 0,1 N məhlulu ilə) və 25 ml distillə suyu ilə durulaşdırılır. Sonrakı təyin edilmə su fazada olduğu kimi aparılır.

Su fazada uranın qatılığının hesablanması götürülmüş nümunənin qatılığının su fazasının həcminə hasili kimi aparılır, üzvi fazaya keçən uranın miqdarı isə uranın ilkin və ekstraksiyadan sonrakı su fazasında qatılıqlarının fərqi kimi hesablanır. Uranın qatılığının 0,1-0,5 mq/ml intervalında kalibrləmə əyrisi Lanbert-Ber qanununa tabe olur, bu qatılıqdan yuxarı qiymətlərdə isə optiki sıxlıq sabit qalır. Ona görə də qatılığın təyinatı 0,1-0,5 mq/ml arasında aparılmışdır. Daha böyük qatılıqlar zamanı, məhlullar müəyyən həcm distillə suyu ilə durulaşmaya məruz qalmışdır.

Toriumun təyini FEK-57 cihazında tünd-göy rəngli toz şəklində suda yaxşı həll olan və torium ionları ilə möhkəm daxili kompleks əmələ gətirən, qüvvətli turşularda parçalanmayan, rəngi torium ionunun qatılığından asılı olaraq çəhrayıdan zümrüdü-yaşıl rəngə qədər dəyişən arsenazo III reagenti vasitəsilə aparılmışdır. Torium üçün reaksiyanın həssaslığı 0,01–0,02  $\gamma$ /ml təşkil etmişdir. Lakin praktiki münasib qatılıqlar 5–10  $\gamma$ /ml intervalında dəyişmişdir. Təyinat sulu və üzvi fazalarda aparılmışdır. Toriumun sulu fazada təyinatı zamanı 25 ml-lik ölçülü kolbaya 1–2 ml tədqiq olunan məhlul (qatılığından asılı olaraq), sonra 2 ml xlorid turşusu (1:1 nisbətində), 2 ml 1%-li askarbin turşusu, 0,5 ml 0,1%-li arzenozo III məhlulu əlavə edilmiş, kolba cizgiyə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılmışdır.

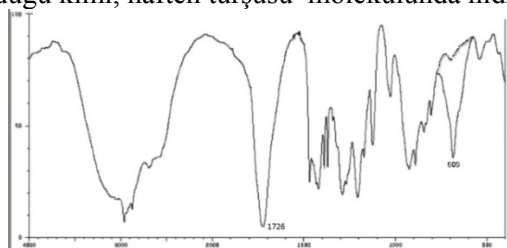
Üzvi fazada torium əks ekstraksiya üsulu ilə 8 ml-lik xlorid turşusu məhlulunda (1:4 nisbətində) təyin olunmuşdur. Əks ekstraktdan 25 ml-lik kolbaya 1–2 ml-lik nümunə daxil edilmiş və təyinatın sonrakı gedişində toriumun təyinatı xlorid turşusu olmadan həyata keçirilmişdir. Optiki sıxlıq qırmızı işıq filtrində 50 mm-lik uzunluqlu küvetlərdə təyin olunmuşdur. Optiki sıxlıq göstəricilərinə görə toriumun qatılığı əvvəlcədən tərtib olunmuş kalibrəmə əyrisi vasitəsilə tapılmışdır. Toriumun optiki sıxlığının qatılıqdan asılılığının kalibrəmə əyrisi qatılığın 2–12  $\gamma$ /ml intervalında qurulmuşdur.

Xlornaften turşularının alınmasında mühərrik yanacaqlarının təmizlənməsi prosesində alınan və “Asidol” adı ilə satışı buraxılan naften turşusu fraksiyasından istifadə edilmişdir. “Asidol”dakı digər qarışıqları ayırmaq və təmiz naften turşuları almaq üçün, o vakuum altında fraksiyalaşdırılmışdır. Təcrübə üçün 50 qr asedol 0,6 mm civə sütunu təzyiqində və 10<sup>0</sup>C temperaturda olan 5 fraksiya qovulub və hər birinin göstəriciləri təyin edilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, naften turşularının xlorlaşma dərəcəsi eyni şəraitdə reaksiya kalonkasına verilən xlorun və naften turşusunun sərbəstliyindən asılıdır. Məsələn, kalonkanın daxili temperaturu 50<sup>0</sup>C və işıq şüaları altında 1 saat müddətində 25ml/saat sürətilə xlor və 300 ml/saat sürətində naften turşusunun məhlulu verildikdə alınan məhsulun tərkibində 10-16%-ə qədər xlor olur. Naften turşusunun məhlulunun 150 ml/saat sürəti verildikdə həmin şəraitdə alınan reaksiya məhsulunun tərkibində xlorun miqdarı 16–22%-ə çatır. Verilən turşu məhlulunun sürəti 100 ml/saatdan aşağı olduqda reaksiya məhsulunun tərkibində xlorun miqdarı 30%-ə çatır.

Xlornaften turşusunda C-Cl əlaqəsini təyin etmək üçün alınmış məhlu-

lun infraqırmızı (İQ) spektri çəkilməmişdir. Naften turşularının və onların xlorlaşma məhsullarının spektrogrammalarının müqaisəsi göstərir ki, 5-siklopentilbutan turşusunun infraqırmızı spektrlərində  $\nu=1702\text{sm}^{-1}$ -də müşahidə olunan intensiv udma zolağı karboksil (COOH) qrupunda C=O rabitəsinin valent titrəmələrini səciyyələndirir. Bu turşunun xlorlu törəməsində 2-xlor-5-siklopentilbutan turşusunda C-Cl rabitəsinə xas olan intensiv udma zolağın  $\nu=606\text{sm}^{-1}$ -də görünür. Gözlənilməli kimi karboksil qrupuna nəzərən 2-ci karbon atomunda Cl atomunun H atomu ilə əvəzlənməsi karbonil fraqmentində C=O rabitəsinin valent titrəməsinin udma zolağı yuxarı enerji sahəsinə tərəf sürüşür və  $1726\text{sm}^{-1}$ -də müşahidə olunur. Uran və torium duzlarında həm 5-siklopentilbutan həm də 2-xlor-5-siklopentilbutan turşularında karboksil qrupuna uyğun olaraq  $1702\text{sm}^{-1}$ ,  $1726\text{sm}^{-1}$ -də intensiv udma zolaqları itir və əvəzində karboksilat ionlarına (COO<sup>-</sup>) xas olan  $\nu^{\text{as}}=1580\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu^{\text{s}}=1340\text{sm}^{-1}$ , udma zolaqları əmələ gəlir. Bu da həmin ionların yuxarıda göstərilən naften turşusu ilə ayrılmasını sübut edir. Beləliklə, xlornaften turşularının elementar analizi və İQ-spektrogramması təsdiq edir ki, xlor digər karbon turşularının xlorlaşmasında olduğu kimi, naften turşusu molekulunda hidrogeni əvəz edir (şəkl.1).



**Şəkil 1.** Naften və xlorlaşmış naften turşusunun İQ spektri

Sintez olunmuş naften və xlornaften turşularının suda həll olması öyrənilmiş və ionlaşma sabiti təyin olunmuşdur.

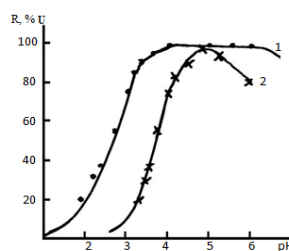
Naften turşularında olduğu kimi, xlornaften turşularında da molekul çəkilərinin artması ilə onların suda həll olması tədricən azalır. İlk dəfə xlornaften turşularının ionlaşma sabiti dəqiqləşdirilmiş və təyin olunmuşdur. Onların müxtəlif sinif üzvi həlledicilər və su arasında paylanması öyrənilmişdir. Paylanma sabitləri hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, bu kəmiyyətlər turşuların molekul kütləsi artdıqca artır.

**III fəsil** xlornaften turşuları (XNT) ilə uranın və toriumun məhlullardan ekstraksiyasının öyrənilməsi nəticələrinə həsr olunmuşdur. Uranın ekstraksiyası orta molekul kütləsi 266,  $d_n^{20}=1,2447$  olan xlornaften turşusundan və molekul kütləsi 197,  $d_n^{20}=0,9788$  olan naften turşusunun kerosin məhlulundan istifadə edilmişdir. Bütün təcrübələr, xüsusi hallardan

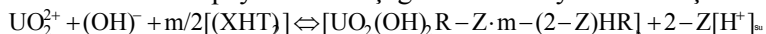


başqa 1 mol naften və xlornaften turşularının kerosində məhlulu vasitəsilə aparılmışdır. Xlornaften turşularının urana qarşı ekstraksiyasının tədqiqi qəbul edilmiş ümumi metodika üzrə bir sıra əsas faktorların (mühitin pH-nın, metal və xlornaften turşusunun qatılığının, su fazasında düz tərkibinin və üzvi həlledicilərin təsiri ilk öncə uranın xlornaften turşusu ilə ekstraksiyasının mühitdə olan hidrogen ionlarının qatılığından) asılılığı öyrənilmişdir. Təcrübələr aşağıdakı qayda üzrə aparılmışdır. Həcmi 150 ml olan ayırıcı qıflara 20 ml uran məhlulu, müxtəlif miqdar 0,1 N NaOH məhlulu və 5 ml 1,0 M xlornaften turşusunun kerosin məhlulu əlavə edilərək qarışıq 2–3 dəqiqə müddətində intensiv çalxalanır. Fazalar ayrıldıqdan sonra su məhlulunun pH-nı ölçüb alikvot hissəsində uranın miqdarı təyin edilir. Alınan nəticələrə əsasən uranın qəbul edilmiş qayda üzrə paylanma əmsalı və ekstraksiya faizi hesablanır. Müqaisə üçün uranın və toriumun eyni bərabər şəraitdə naften və XNT-ı ilə ekstraksiyası öyrənilmiş, alınan nəticələr şəkil 2-də verilmişdir. Uranın 1,0 M xlornaften turşusu ilə ekstraksiyası mühitin pH-ı 2,06 olduqda başlayır və 3,90 qiymətində tam üzvi fazaya keçməsi müşahidə edilir. Uyğun şəraitdə uranın naften turşuları ilə ekstraksiyasında pH-ın başlanğıc və sonuncu qiymətləri 3,40 və 4,75-dir.

**Şəkil 2.** Xlornaften (1) və naften turşusu (2) ilə uranil-ionunun ekstraksiyasının pH-dan asılılıq əyrisi.



Uranın ekstraksiyasının baş verdiyi adi şəraitdə pH 4–5 intervalında su məhlulundan onun hidrosokomplekslər əmələ gətirmək qabiliyyəti nəzərə alınarsa xlornaften turşuları iştirakı ilə uranın su və üzvi həlledicilər arasında paylanması aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir.



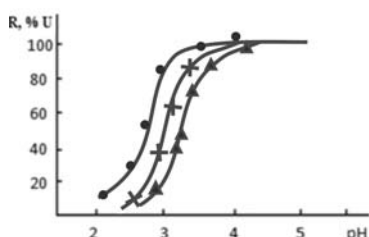
Analiz göstərir ki, uranın paylanma əmsalının su fazasının tarazlıq pH-dan loqarifmik asılılığı iki sahədən ibarət düz xətdir. Birinci başlanğıc sahədə pH-ın 3,8-ə qədər bucaq əmsalı ikidir, ikinci sahədə isə pH 4,0-dən sonra tədricən azalır.

#### **Uranın xlornaften turşusunun kerosin məhlulu arasında metalın qatılığında asılı olaraq paylanması**

Xlornaften turşuları ilə uranın ekstraksiyası zamanı onun üzvi fazada hansı formada mövcud olduğunu yoxlamaq üçün müxtəlif qatılıqlı  $4,2 \cdot 10^{-3}$

q ion/l,  $8,4 \cdot 10^{-3}$  q ion/l və  $12,6 \cdot 10^{-3}$  q ion/l uran məhlulunun 1 mol xlornaften turşusunun kerosin məhlulu ilə ekstraksiyası öyrənilmişdir. Təcrübənin nəticələri 3-cü şəkildə verilmişdir. Uranın müxtəlif qatılıqlı məhlulundan ekstraksiya zamanı alınan ekstraksiya əyrilərinin müqayisəsi göstərir ki, eyni şəraitdə (sabit qatılıqlı xlornaften turşusunun məhlulunu götürdükdə) uranın qatılığı artdıqca ekstraksiya əyrisi daha aşağı pH- sahəsinə doğru yerini dəyişir.

Uranın xlornaften turşuları vasitəsilə ekstraksiyası zamanı metalın qatılığı 0,03–0,008 mol olduqda üzvi fazaya keçən uran birləşməsi demək olar ki, tam assosiat şəklində, yəni  $[UR_2 \cdot 2XNT]_2$  şəklində olur.



**Şəkil 3.** Uranın qatılığından asılı olaraq xlornaften turşusu ilə ekstraksiyanın pH-dan asılılıq əyriləri.

● -  $4,2 \cdot 10^{-3}$  q · ion/l; x -  $8,4 \cdot 10^{-3}$  q · ion/l;  
 Δ -  $12,6 \cdot 10^{-3}$  q · ion/l.

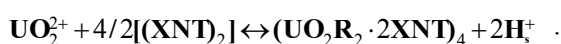
### Uranın xlornaften turşusunun kerosin məhlulu arasında reagentin qatılığından asılı olaraq paylanması

Uranın su fazasından tamamilə çıxarılmasının optimal şəraitinin tapılması və həmçinin ekstraksiya olunan birləşmənin tərkibinin müəyyənləşdirilməsi üçün reagentin qatılığının ekstraksiyaya təsiri öyrənilmişdir. Təcrübələr uranın su məhlulunda qatılığı  $4,2 \cdot 10^{-3}$  q · ion/l olmaqla reagentin 1,0; 0,5; 0,25 molyar məhlulu ilə aparılmışdır. Sistemin mühiti 0,1 N NaOH məhlulu ilə yaradılmış, su və üzvi fazalar 20:5 ml nisbətində götürülmüşdür.

Uranın ekstraksiyası xlornaften turşularının üzvi fazadakı qatılığının azalması ilə azalır. Xlornaften turşularının qatılığı azaldıqca ekstraksiya əyrisi nisbətən yüksək pH-sahəsinə doğru yerini dəyişir. Bütün qatılıqlar üçün uranın paylanma əmsalı ilə pH arasındakı loqarifmik asılılığın tangens bucağı 2-yə yaxın olan düz xətlə ifadə olunur.

Belə bir fakt xlornaften turşularının qatılığından asılı olaraq uranın üzvi fazaya keçmə mexanizmi dəyişməz qalması ilə izah olunur.

Uran ionunun xlornaften turşuları ilə ekstraksiya prosesi bu reaksiya üzrə gedir:



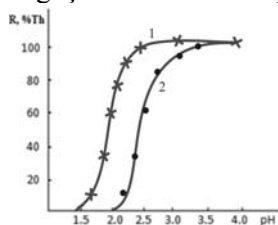
### Uranın anilinin iştirakında xlornaften turşusunun kerosin məhlulu ilə ekstraksiyası.

Ekstraksiya mühitinin yaradılmasında qələvidən istifadə edilmişdir. Bu zaman yaranmış pH-ın yüksək qiymətlərində bulanıqlıq əmələ gəlir, təbə-qələsmə çox yavaş gedir və paylanma əmsalı xeyli azalır. Buna səbəb əmələ gələn qələvi metal naftenatlarının su fazasında həll olmasıdır ki, buna görə də xlornaftenatların qatılığı üzvi fazada azalır. Bunu nəzərə alaraq daha zəif əsasdan istifadə edilməsi müəyyən maraq kəsb edir. İşdə zəif əsas kimi üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olan anilindən istifadə edilmişdir. Anilinin üzvi fazada müxtəlif miqdarından asılı olaraq uranın fazalar arasında paylanması öyrənilmişdir. Uranın anilin iştirakındakı ekstraksiya əyrisi, qələvi iştirakındakı ekstraksiya əyrisinə oxşar olur. Lakin öz yerini xeyli turş mühitə doğru dəyişir. Bu zaman sistemdə tez tarazlıq yaranır, fazalar tez ayrılır və məhlul şəffaf olur.

### Xlornaften turşuları vasitəsi ilə toriumun ekstraksiyası.

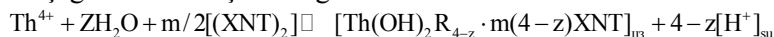
Xlornaften turşularının toriuma qarşı ekstraksiya münasibətinin öyrənilməsi qəbul edilmiş ümumi metodika üzrə bir sıra əsas faktorların (pH-ın, metal və xlornaften turşusunun qatılığının dəyişməsi, su fazasında duz tərkibli və üzvi həlledicilərin) təsiri öyrənilmişdir.

Turş ekstragentlərin ekstraksiyası zamanı metalın su və üzvi həlledicilər arasında paylanmasının əsas faktorlarından biri mühitin pH-ıdır. Toriumun su məhlulunun pH-dan asılı olaraq ekstraksiya olunmasının qrafik asılılığı şəkil 4-də verilmişdir.



Şəkil 4. Toriumun ionunun xlornaften turşusu (1) və naften turşusu (2) ilə ekstraksiyasının pH-dan asılılığı əyrisi.

Toriumun ekstraksiyası zamanı pH 3,4–4,0 intervalında sulu məhlullarda hidrokomples əmələ gəlir. Onların su və üzvi fazalar arasında paylanması aşağıdakı tənlik şəkilində göstərilir.



Toriumun 0,5M xlornaften turşusu ilə ekstraksiyası mühitin pH-ı 1,50 olduqda başlayır və pH 2,76-da tam üzvi fazaya keçməsi müşahidə edilir. Uyğun şəraitdə toriumun naften turşuları ilə ekstraksiyasında pH-ın başlanğıc və sonuncu qiymətləri 2,36 və 3,27-dir.

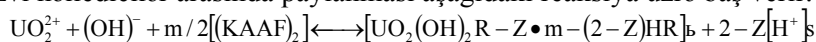
**IV fəsil** bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə uranın və toriumun məhlullardan ekstraksiyasına həsr olunmuşdur.

Bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin urana görə ekstraksiya qabiliyyətini və onun çıxarılması şəraitini aydınlaşdırmaq məqsədi ilə müxtəlif amillərin (mühitin pH, su fazada uranın qatılığı, bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin üzvi fazada qatılığı, su fazanın duz tərkibi və inert durulaşdırıcıların təbiəti) paylanma əmsalına təsiri tədqiq edilmişdir.

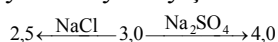
Ekstraksiya uranın-nitrat məhlulundan (metalın qatılığı  $4,2 \cdot 10^{-3}$  q-ion/l) 1,0M bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin kerosində məhlulu ilə fazalarının üzvi fazaya nisbəti 20:5 ml olmaqla aparılmışdır. Sistemin mühiti 0,01 N NaOH məhlulu ilə yaradılmışdır.

Uranın çıxarılması faizi və paylanma əmsalının su fazasının tarazlıq pH-dan asılılığı üzrə alınmış nəticələr göstərir ki, ekstraksiya pH 3,4-də başlayır, sonra başlanğıc məhlula qələvi əlavə etdikdə uranın üzvi fazaya keçməsi artır. Fazalararası çöküntünün meydana çıxması hidroliz olunmuş uranın bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminatın əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Müxtəlif dərəcədə hidroliz olunmuş uranın alkilbenzil-aminatları üzvü fazada həll olmur, yalnız onda flotasiya edir.

Uranın ekstraksiyasının baş verdiyi adi şəraitdə pH 4-5 intervalında su məhlullarında onun hidrosokomplekslər əmələ gətirmək qabiliyyəti nəzərə alınarsa, bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminlərin iştirakı ilə uranın su və üzvi həlledicilər arasında paylanması aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir.



Metalların benzilaminlərlə ekstraksiyası prosesində duz əmələgətirməsi və əmələ gələn duzun üzvi və su fazaları arasında paylanması həlledicidir və müxtəlif neytral duzların köməyi ilə «duzlaşma effekti» böyük rol oynayır. Qeyd etmək lazımdır ki, su fazada müxtəlif duzlar iştirak etdikdə, turşunun qatılığından asılı olaraq paylanma əmsalının dəyişməsi həmişə bir istiqamətdə olmur. Ona görə də su fazasında neytral duzların (2N, 1N, 0,5N NaCl və Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) qatılığından asılı olaraq uran və toriumun ekstraksiyası öyrənilmişdir. Sistemin mühiti 0,01 NaOH məhlulu ilə yaradılmışdır. Alınmış nəticələrə görə NaCl iştirakı uranın ekstraksiyasına əlverişli şərait yaradır. pH-in azca artması ilə paylanma əmsalının sürətlə artımı müşahidə olunur və su fazanın tarazlıq pH intervalı daha turş sahəyə yerini dəyişir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> müxtəlif qatılıqlarından istifadə edilməsi həmçinin uranın yüksək ekstraksiya faizinə səbəb olur, lakin NaCl-dan fərqli olaraq bu halda ekstraksiya əyrisinin yerdəyişməsi daha qələvi sahəyə dəyişir.

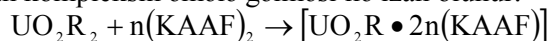


Uranın benzilaminlərlə ekstraksiya əyrisinin NaCl-un iştirakı ilə turş

sahəyə və  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  iştirakı ilə qələvi sahəyə yerdəyişməsi xlor və sulfat ionları ilə davamlı ekstraksiya olunmayan komplekslərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Uranın bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminlə ekstraksiyasına əsaslı təsir edən faktorlardan biri də bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil) aminlərin özlülüyünü azaltmaq üçün durulaşdırıcı kimi istifadə edilən təsirsiz üzvi həlledicilərin təbiətidir. Bu təsiri müəyyənləşdirmək üçün benzol, heptan və əvvəllər istifadə olunmuş kerosin kimi doymuş karbohidrogenlərlə ekstraksiya üzrə təcrübələr qoyulmuşdur. Alınmış nəticələr uranın ekstraksiyasının həlledicilərin təbiətindən xeyli asılılığını göstərir. Uranın çıxarılma faizi heptan, benzol, kerosin sırası ilə artır. Ekstraksiya əyrisi isə benzol, heptan, kerosin sırası ilə daha çox qələvi sahəyə yerini dəyişir.

Müəyyən edilmişdir ki, benzilaminlərin bütün öyrənilmiş qatılıqları üçün pH-ın nisbətən aşağı qiymətlərində (3,8; 4,02; 4,4 müvafiq olaraq benzilaminlərin 1,0 M; 0,5 M və 0,25 M məhlulları üçün  $[\lg=f(\text{pH})]$  asılılığı meyl bucağının tangensi ikiye bərabər olan düz xətt verir ki, bu da ekvivalent miqdarda hidrogen ionlarının sıxışdırılmasını sübut edir.

Təcrübələrin nəticələri göstərir ki, sərbəst bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin iştirakı uranil-benzoatın üzvi həlledicilərdə həllolmasını xeyli artırır, təmiz n-heptanda uranil-benzoat  $9,0 \cdot 10^{-5}$  mol/l miqdarında həll olur, 0,09 mol/l bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin iştirak etdikdə isə n-heptanın həllolması  $3,26 \cdot 10^{-3}$  mol/l qiymətinə çatır. Uranil benzoatın n-heptanda bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin iştirakı ilə daha çox həll olması həll olan kompleksin əmələ gəlməsi ilə izah olunur.



#### **Uranın anilin iştirakında benzoatlar vasitəsilə sulu məhlullardan ekstraksiyası tədqiq edilmişdir.**

Ekstraksiya mühitinin yaradılması üçün qələvidən istifadə etdikdə pH-ın yüksək qiymətində bulanıq əmələ gəlir, təbəqələşmə çox yavaş gedir və paylanma əmsalı xeyli azalır. Əmələ gələn qələvi-metal birləşmələri (benzoatlar) su fazada çox həll olduğundan benzoatların qatılığı üzvi fazada azalır. Bunu nəzərə alaraq daha zəif əsasdan istifadə edilməsi müəyyən maraq kəsb edir. İşdə zəif əsas kimi həlledicilərdə yaxşı həll olan anilindən istifadə edilmişdir. Anilin üzvi fazada müxtəlif miqdarlarında uranın paylanması öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, uranın çıxarılması faizinin anilinlə tarazlıq pH-dan asılılığı qələviyə bənzər əyri verir, ancaq xeyli turş sahəyə doğru yerini dəyişir. Anilin su fazasında qələviliyini saxlayan üzvi əsas kimi sınaqdın keçirilməsi (anilin üzvi fazada neytrallaşdırılması) üçün su fazaya xlorid turşusu (1N) əlavə edilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, üzvi fazaya uranın ən yüksək çıxımı

anilinin xlorid turşusuna molyar nisbəti 4-ə bərabər olduqda çatır, daha böyük olduqda sabit qalır.

**Mühitin pH-dan asılı olaraq toriumun bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil) aminin benzolda olan məhlulu arasında paylanması**

Ekstraksiya üçün metalın qatılığı  $2 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$  q-ion/l olan məhluldan istifadə edilmişdir. Ekstragent kimi bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin (molekul kütləsi 451) benzolda 0,25 M məhlulundan istifadə edilmişdir. Məhlulun lazımı pH-ı 0,1 N NaOH məhlulu ilə yaradılmışdır. Xüsusi qeyd edilən hallardan başqa, bütün təcrübələrdə su və üzvi fazanın nisbəti 4:1 (20:5) götürülmüşdür. Toriumun su fazasında olan qatılığı ilə 0,25 M bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin benzol məhlulu arasında tarazlıq pH-dan asılı olaraq paylanmasının nəticələri cədvəldə verilmişdir.

**Cədvəl**

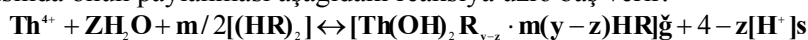
Bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin 0,25 M benzol məhlulu ilə toriumun ekstraksiyası  $[Th^{4+}] = 2,9 \cdot 10^{-4}$  q-ion/l;  $V_s : V_u = 20:5$ ;  $\tau = 5$  dəqiqə)

Tarazlıq pH	Toriumun tarazlıq qatılığı, q/l		D	lgD	R%	-lg $K_{ex}$	pH <sub>0,5</sub>
	Su fazası	Üzvi faza					
2,0	0,055	0,060	1,09	0,04	21,0	-	2,40
2,2	0,047	0,092	1,96	0,30	33,3	8,14	
2,5	0,033	0,148	4,48	0,65	53,0	8,19	
2,6	0,023	0,190	8,26	0,91	67,2	8,35	
2,8	0,015	0,220	14,67	1,16	78,8	8,44	
3,1	0,006	0,256	42,67	1,62	91,4	8,50	
3,4	0,002	0,272	136,00	2,13	97,1	8,32	
4,0	qalmır	0,280	280,00	2,	100,0	-	
5,0	qalmır	0,280	280,00	2,	100,0	-	
6,0	qalmır	0,280	280,00	2,	100,0	-	
6,4	0,002	0,272	136,00	2,13	97,1	-	

Toriumun ekstraksiyası pH 1,80 qiymətində qələvi əlavə edilmədən başlayır; pH-ın 2,40-dan 3,40-də qədər dəyişməsi ilə (qələvi əlavə edilməklə) toriumun çıxarılması kəskin artır və maksimum 98,6% qiymətinə çatır. Məhlulun pH-nın sonrakı artımı (pH 3,5-6,0) toriumun üzvi fazaya tamamilə keçməsinə imkan verir. Lakin pH-ın sonrakı artımı fazalar arası təbəqənin əmələ gəlməsinə və hətta flotasiya edən çöküntünün alınması ilə müşahidə edilir.

Toriumun ekstraksiyasının əhəmiyyətli dərəcədə müşahidə edildiyi pH-ın 2,6-ya qədər olan intervalında torium benzilaminlər ilə toriumun yükünün +4-ə bərabər olduğu həll olan birləşmə şəklində çıxarılır və pH-ın

yüksək qiymətlərində hidroliz olunmuş torium ionunun benzoatları əmələ gəlir. Hidrat təbəqəsi ilə əhatə olunmuş hidrofil hissəciklər turşularla qarşılıqlı təsiri zamanı öz hidrat örtüyünü turşu və üzvi həlledici molekullarına dəyişir. Nəticədə onların suya meyli azalır və onlar üzvi fazaya keçir. Belə ki, toriumun ekstraksiya pH-ı (pH 3–3,5) həddində su məhlullarında hidrosokomplekslər əmələ gətirir, ona görə də su və üzvi faza arasında onun paylanması aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



Beləliklə, torium pH=2,6-ya qədər olan qiymətlərdə bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin benzolda 0,25 M məhlulu ilə torium benzoatın orta duzu şəklində ekstraksiya olunur, bundan böyük qiymətlərdə isə torium hidrosokomplekslərinin bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminlər ilə birləşmələri şəklində olur.

**Toriumun bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə benzolda məhlulu arasında metalın qatılığından asılı olaraq paylanması öyrənilmişdir.**

Toriumun qatılığının onun çıxarılmasına təsirini dəqiqləşdirmək üçün toriumun  $3,44 \cdot 10^{-4}$  və  $1,5 \cdot 10^{-3}$  q·ion/l iki müxtəlif qatılığının pH-dan asılı olaraq ekstraksiyası öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr göstərir ki, bütün digər parametrlər eyni olduqda göstərilən qatılıqlarda toriumun ekstraksiyası bir-birindən əsasən fərqlənir. R%-nin pH-dan asılılığının eksperimental nöqtələri uyğun gəlir və bir əyrinin üzərinə düşür. Buna görə də toriumun qatılığı onun bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə ekstraksiyası prosesində əhəmiyyət kəsb etmir və alınan nəticələrdən görünür ki, onun böyük miqdarlarının çıxarılması üçün istifadə etməyə imkan verir.

**Toriumun duz tərkibdən və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin benzolda məhlulu arasında asılı olaraq paylanması**

Uranın bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə ekstraksiyası zamanı göstəriləndiyi kimi su məhlulunun duz tərkibi müəyyən rol oynayır. NaCl və Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> duzlarının 1N; 0,5N; 0,25N qatılıqlarında toriumun bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə  $3,5 \cdot 10^{-4}$  q·ion/l qatılıqlı torium nitrat məhlulundan ekstraksiyası öyrənilmişdir.

Toriumun ekstraksiyası zamanı sulu məhlullarda sulfat ionlarının iştirakı da ekstraksiya sürətini və metalın çıxarılma faizini artırır. Lakin xloridlərin əksinə olaraq ekstraksiya əyrisi daha çox qələvi sahəyə doğru yerini dəyişir və metalın maksimal çıxarılmasına pH~4,55-də nail olunur. Xloridlər kimi sulfatların müxtəlif qatılıqları ekstraksiya əyrisini bir qədər qələvi mühitə doğru sürüşdürür.

Göstərilən duzların toriumun ekstraksiyasına təsirindən (ekstraksiya əyrisinin daha qələvi mühitə doğru sürüşməsi) torium və onu müşayiət

edən elementlərin fraksiyalı ekstraksiyasında istifadə edilə bilər.

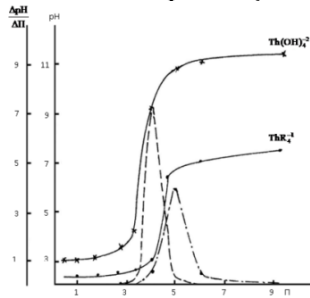
### **Toriumun sulu məhlullardan bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin ilə anilin iştirakında ekstraksiyası**

Anilin toriumun bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin benzol məhlulu ilə ekstraksiyasına təsirinin tədqiqi urana oxşar olaraq onun mühitə üzvi əsas kimi təsirinin öyrənilməsi üçün aparılmışdır.

Bu məqsədlə toriumun  $2 \cdot 10^{-3}$  q ion/l, bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin 0,25 M qatılıqları ilə təcrübələr qoyulmuşdur. Sistemin mühiti 1:1 nisbətində benzolda həll olmuş anilinlə yaradılmışdır. Su fazasının üzvi fazaya olan nisbəti 20:5 ml bərabər olmuşdur. Alınmış nəticələr göstərir ki, anilin mühityaradıcı üzvi əsas kimi ekstraksiya prosesinə qələvilərə məxsus təsir göstərir və fərq yalnız ondadır ki, fazalar çox təmiz olur, sistemdə tarazlıq tez yaranır və pH artdıqca toriumun çıxarılması tədricən artır.

### **Torium benzoatın alınması və onun fiziki-kimyəvi xassələri**

Toriumun sulu məhlullardan bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminlər ilə çıxarılması sistemə müəyyən miqdar qələvi yaxud başqa üzvi əsas əlavə edildikdə baş verir, ekstraksiya olunan birləşmə isə müxtəlif dərəcədə hidroliz olunmuş metal kationu ilə benzoat ionu arasında əmələ gələn birləşmədir. Torium benzoatın əmələ gəlməsi  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaR-H}_2\text{O}$  sistemində pH-potensiometrik titirləmə ilə öyrənilmişdir.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  sistemində duzların hidrolizi ehtimal olunur və konkret şəraitdə benzoatların əmələ gəlməsi, onların ekstraksiyasında mühüm rol oynaya bilər. Buna görə də müqayisə üçün potensiometrik titirləmə  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  sistemində aparılmışdır (şəkil.5)



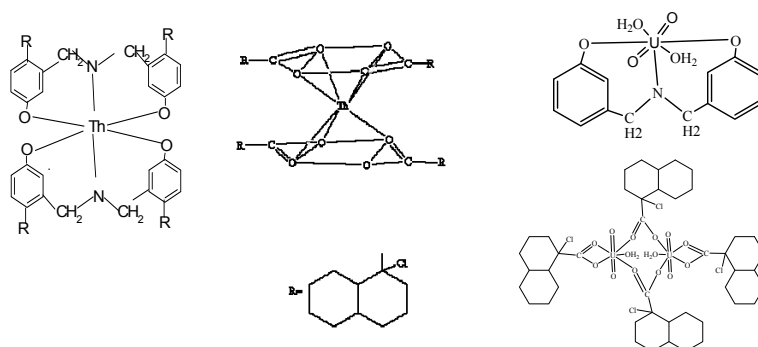
**Şəkil 5.** Sistemdə torium hidroksidin və torium benzoatın əmələ gəlməsi.  
1 –  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaR-H}_2\text{O}$ ,  
2 –  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ .

Homogen sistemdə benzoat ionu ilə metal kationunun qarşılıqlı təsiri ilə torium benzoatın əmələ gəlməsinin başlanma pH-ı 2,60-a uyğun gəlir.  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaR-H}_2\text{O}$  sistemində pH-potensiometrik titirləmə əyrisi hidrosil ionunun toriuma nisbətinin 4-ə bərabər olduğu əyilməyə malikdir ki, bu da koordinatlarda differensial əyrinin maksimumu ilə sübut edilir.



Məhlulların pH bu nöqtədə kəskin dəyişməsi əsasi tərkibli duzların əmələ gəlməsini sübut edir. Toriumun əsasi duzlarının əmələ gəlməsinin başlanğıc qiyməti pH-ın 2,6-da və tam ayrılma isə pH=7-də qeyd edilir.

Torium və uran benzoat birləşmələrinin sxematik quruluşu şəkil 6-da verilmişdir. Xlornaften turşuları ilə əmələ gəlmiş Th(IV),U(VI) kompleksləri də analoji quruluşa malikdir.



**Şəkil 6.** Kompleks birləşmələrin quruluş formulları

$\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaR-H}_2\text{O}$  və  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$  sistemlərində potensiomətrik titrləmənin nəticələrinin müqayisəsi göstərir ki, torium benzoatın əmələ gəlməsi hidrogen ionlarının nisbətən aşağı qatılığında baş verir. Bu iki proseslərdə benzoatların əmələ gəlməsi və toriumun hidrat əmələgətməsinə uyğun gələn başlanğıc pH-lar arasındakı fərq bir vahid təşkil edir. Beləliklə, potensiomətrik titrləmənin nəticələrindən görünür ki, benzoat ionu ilə toriumun sulu məhlullarda qarşılıqlı təsiri zamanı tərkibində qarışıq şəkildə bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin və metal hidroksidi olan torium benzoat əmələ gəlir.

Torium benzoatın orta duzu  $\text{ThR}_4$  sulu məhlullarda pH 2,8-8,2 qiymətində stabildir. pH-ın göstərilən həddindən aşağı və yuxarı qiymətlərində torium benzoatın tərkibi dəyişir. pH 2,0-dən aşağı qiymətdə sərbəst bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin və torium ionuna parçalanır, pH 8-dən yuxarı əsasi torium benzoata hidroliz olunur. Məhlulun qələviliyindən asılı olaraq pilləli hidroliz baş verir.

Torium benzoatın pH-ın müxtəlif qiymətlərində suda həll olması üzrə verilənlər əsasında onun həllolma hasili (hh) hesablanmışdır.

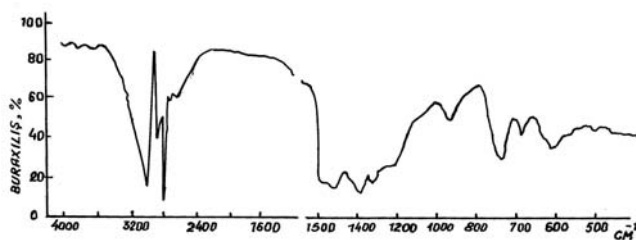
Torium benzoatın üzvi həlledicilərdə həll olması tədrici doyma üsulu ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif üzvi həlledicilərdə torium benzoatın həll olması uran benzoatına nisbətən kifayət qədər yüksəkdir.

Torium benzoat spirtlərdə nisbətən zəif həll olur. Spirtlərin həlletmə qabiliyyəti alkil radikalının uzanması və polyarlığın azalması ilə artır.

Torium benzoatın metil spirtindən oktil spirtinə qədər olan sırada həll olması üç dəfədən çox artır. Normal spirtlər toriuma qarşı daha çox həlletmə qabiliyyəti göstərilir, nəinki, onların izomerləri. Çöküntünün, yəni həll olmamış torium benzoatın doymuş spirtlərlə kontaktında tərkibi dəyişmir və  $\text{ThR}_4$  düsturuna uyğun gəlir. Torium benzoatın spirtlərdə doymuş məhlulu nisbətən özlü və sarıtəhərdir. Torium benzoatın qatılığı artdıqca məhlulun rəngi dəyişir.

Torium benzoatın karbohidrogenlərdə, xüsusən xlorəvəzlənmiş karbohidrogenlərdə həll olması spirtlərdən çoxdur. Torium benzoatın karbohidrogenlərdə həll olması aşağıdakı sıra üzrə azalır: aromatik>alisiklik> alifatik. Alifatik karbohidrogenlərdə maksimal həllolma  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mol/l həddindədir və alkil radikalının uzanması ilə çox az artır. Sadə aromatik karbohidrogenlərdə həllolma alkiləşmişlərdəkindən çoxdur.

Torium benzoatın öyrənilmiş karbohidrogenlərdə, həmçinin xloroforında və dördxlörlü karbonda məhlulları kifayət qədər özlüdür və sarı çalara malikdir. Torium benzoatın ən yüksək həllolması bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin kerosindəki 0,25 M məhlulunda müşahidə edilir ki, bu da  $3,2 \cdot 10^{-1}$  mol/l qiymətinə çatır. Sərbəst bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin maksimal miqdarının da karbohidrogenlərdə və ya digər həlledicilərdə iştirakı bu məhlulların özlülüyünün azalması ilə həllolmanın əhəmiyyətli dərəcədə artırır. Ümumi halda torium benzoatın üzvi həlledicilərdə həll olması həlledicilərin dielektrik sabitinin funksiyasıdır, onun artımı ilə həllolma azalır. Ekstraksiya üsullarında uyğun həlledicilərin seçilməsində bu müddəanı nəzərə almaq lazımdır.



Şək. 7 Vazelin yağında torium benzoatın İQ-spektrinin udulması.

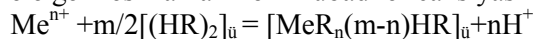
Ekstraksiya üsulu ilə alınmış torium benzoatın təmizliyi İQ udma spektrlərinə görə təyin edilmişdir. 7-ci şəkildə təqdim edilmiş spektroqrafik analizin məlumatları benzoatda sərbəst bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)aminin olmadığını sübut edir, belə ki,  $1726 \text{ cm}^{-1}$  sahəsi karbonil qrupu

üçün xarakterik olsada udma zolağı yoxdur. Torium benzoatda 1584-1343  $\text{sm}^{-1}$  tezliklər oblastında iki yeni intensiv maksimum aşkar edilir ki, bunlar torium ionu ilə rəbitədə olan karbonil qrupunun simmetrik və asimmetrik rəqslərinə uyğun gəlir.  $\Delta\nu = \nu_{\text{assim}} - \nu_{\text{sim}} = 140$  kəmiyyəti torium ionu ilə karbonil ionu arasında olan rəbitənin ion xarakterini göstərir.

### ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə uran və toriumun sulu məhlullardan çıxarılması üçün yeni sinif birləşmələr kimi sənaye bazası olan xlornaften turşuları (XNT) və bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin götürülmüş, naften turşularının maye fazada xlorlaşdırılması üsulu hazırlanmış və fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri müəyyənəndirilmişdir.
2. Müəyyən edilmişdir ki, uran və toriumun sulu məhlullardan çıxarılması və qatılaştırılması üçün naften turşuları ilə müqayisədə həm bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil)amin, həm də XNT daha effektiv ekstragent xassələrinə malikdirlər.
3. Təklif olunan ekstrareagenlərlə uran və toriumun miqdarı qatılaştırılmasına təsir edən bütün fiziki-kimyəvi parametrlər (ekstragentlərin və onların komplekslərinin uran və toriumun müxtəlif sinif durulaştırıcılarla-alifatik,aromatik, həmçinin onların xlorlu törəmələri ilə yaxşı uyğunluğu; işığa davamlılıq, su, qələvi və turşularla uzun müddətli təmasda olduqda hidrolizə uğramama; yüksək eksrtasiya tutumu göstərmə, durulaştırıcı sistemində üçüncü fazanın əmələ gəlməməsi, yaxud hidrolizə uğramamaq; uran üçün ekstraksiya ekstragentin 0,1–4 M, torium üçün 0,1–5 M qatılıq intervalında metalların qatılığı ekstraksiya olunan elementlərin miqdarı qatılaştırılmasına təsir göstərməməsi) müəyyən edilmişdir.
4. Uran və toriumun ekstraksiyasına yüksək qatılıqlı duzların (NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, sulu məhlullarda neytral duzların miqdarının artması uranın və toriumun ekstraksiyasını turş mühitə doğru yönəldir və onların miqdarı çıxarılmasını təmin edir.
5. Uranın və toriumun XNT, bis-(2-hidroksi-5-alkilbenzil) aminlə ekstraksiyasının üzvi əsaslardan, anilindən asılılığı tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, anilin sistemdə bütün qatılıqlar boyu XNT-nin 0,2 M qatılığında uran və toriumun ekstraksiyası zamanı onların paylanma əmsalını yüksəldir, anilin qatılığının artması ilə R-pH koordinatında ekstraksiya ayrılırları turş mühitə doğru yönəlir, tarazlıq isə bir neçə saniyə müddətində yaranır, fazalar asanlıqla bir-birindən ayrılır.

6.  $Me^{n+}$ -NaR- $H_2O$  sistemlərində uran və toriumun xlornaftenat və alkilbenzoat birləşmələrinin əmələgəlmə şəraiti pH potensiometrlik titrlənməsi ilə tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, homogen sistemdə metal kationları ilə ekstragent ionları arasında ion-mübadilə reaksiyası baş verir və müvafiq olaraq orta xlornaftenat və benzoat duzları əmələ gəlir. Bu duzlar pH 2,8-də tamamilə çökürlər.
7. Uranil və toriumun xlornaftenat və benzoatlarının əmələ gəlmə şəraiti və ekstraksiyasının tədqiqinə əsaslanaraq bu proseslərin mexanizmi öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, su fazasının metal kationları ilə ekstragent arasında aşağıda göstərilən ümumi reaksiya üzrə müvafiq duzların əmələ gəlməsi zamanı ion-mübadilə reaksiyası baş verir:



Bu da ümumiyyətlə karbon turşuları ilə ekstraksiya ion-mübadilə qanununa tam uyğundur.

8. Alınmış duzların suda və üzvi həlledicilərdə həll olması və termiki davamlılığını öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, uranil və toriumun tədqiq olunan duzları 100-200<sup>0</sup>C temperatur intervalında davamlı olub, suda az ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  mol/l), üzvi həlledicilərdə isə nisbətən yaxşı ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  mol/l) həll olurlar.

**Dissertasiya işinin əsas məzmunu aşağıdakı əsərlərdə dərc edilmişdir:**

1. Məmmədova S.R., Babayev V.A. Uran və onun xlorlu törəmələrinin katalitik oksidləşməsinin kinetika və mexanizmi. /ADNA və AMEA 1-ci Beyn. "Zərif üzvi sintez və kataliz" Elmi Konf., 2001, s.170-172
2. Məmmədova S.R., Əhmədov M.M., Cabbarova Z.A., Babayev V.A. Uranil ben-zoatların alınması, onların suda həll olmasının öyrənilməsi / ADPU prof.- müəllim heyətinin 61-ci Elmi Konf., Bakı, 2001, s.261-263.
3. Məmmədova S.R., Cabbarova Z.A., Babayev V.A. Uranil alkilbenzoatların alınması. / ADPU-nun 80-illik yubileyinə həsr olunmuş «Kimya-biologiya elmləri və təhsilin aktual problemləri» Resp.elmi konf., Bakı, 2001, s.186-187.
4. Məmmədova S.R., Babayev V.A. Uranın (VI) ekstraksiyalı- fotometrik təyini / ADPU-nun 80-illik yubileyinə həsr olunmuş «Kimya-biologiya elmləri və təhsilin aktual problemləri» Resp.elmi konf. 2001, s.257-258.
5. Məmmədova S.R., Əhmədov M.M., Cabbarova Z.A., Babayev V.A. Uranın bis-2-oksi-5-alkilbenzilamin ilə birləşməsinin alınması və fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi //Azər.Kimya J., 2002, № 4, s.92-94.
6. Мамедова С.Р., Бабаев В.А., Теймуров Э.Ф. Получение экстрагента-сульфата гидразидов нафтеновых кислот в алкилфеноле / Науч.конф. посв.75- летнему юбилею акад.Х.С.Мамедова. Баку, 2002, с.19-20.
7. Мамедова С.Р., Бабаев В.А., Теймуров Э.Ф. Получение хлорированных нафтеновых кислот и их синергетической смеси алкилированными

- фенолами в экстракционных системах / Науч. конф., посв. 75- летнему юбилею акад.Х.С.Мамедова, Баку, 2002, с.18-19.
8. Məmmədova S.R., Əhmədov M.M., Babayev V.A., Teymurov E.F. Bis-2-oksi-5-alkilbenzilamin uran üçün ekstraksiya reagenti kimi / Kompleks birləşmələr kimyası II Respublika elmi konfransı, BDU, 2002, Bakı, s.63-64
  9. Мамедова С.Р., Бабаев В.А., Теймуров Э.Ф. Извлечение металлов кислотными реагентами / Kompleks birləşmələr kimyası II Respublika elmi konfransı, BDU, Bakı, 2002, s.65-66
  10. Мамедова С.Р., Бабаев В.А. Экстракция уранил-ионов из водных растворов хлорированными нафтеновыми кислотами //Azərbayc. Kimya Jurnalı. 2003, № 4, s.125-128.
  11. Məmmədova S.R. Xlornaftən turşuları ilə sulu məhlullardan uranın ayrılması mexanizmi / Akad. M.F. Nağıyevin 95-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, Bakı, 2003, s. 89-90
  12. Məmmədova S.R., Əhmədov M.M., Cabbarova Z.A., Babayev V.A. Bis-2-oksi-5-alkilbenzilamin ilə uranın ekstraksiyası //Azərbayc. Kimya Jurnalı, 2004, № 2, s.143-146.
  13. Мамедова С.Р., Ахмедов М.М., Джаббарова З.А., Бабаев В.А. Экстракция тория из водных растворов хлорированными нафтеновыми - кислотами //Азерб.хим. журн., 2007, № 2, с.186-189.
  14. Мамедова С.Р., Ахмедов М.М., Джаббарова З.А. Экстракция урана из водных растворов производными нафтеновых кислот / Науч. конф., посв. 85-летнему юбилею акад.Т.Н.Шахтахтинского, Баку, 2011, с.104-106
  15. Məmmədov S.R., Əhmədov M.M., Cabbarova Z.A., Babayev V.A. Bis-2-oksi-5-alkilbenzilamin ilə toriumun ekstraksiyası // ATU. Elmi əsərlər. Fundamental elmlər, 2012, cild XI (41), № 1, s.119-122.
  16. Мамедова С.Р., Ахмедов М.М., Джаббарова З.А. Исследование условий образования бензоатов тория // Химическая промышленность научно-технический журнал, 2013, т.90, № 5, с.223-226.
  17. Мамедова С.Р., Ахмедов М.М., Джаббарова З.А., Бабаев В.А. Исследование условий образования бензоатов тория / Akad. M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konf., Bakı, 2013, cild 1, s.29-32
  18. Mamedova S.R. Extraction of uranile-ions out of water solutions by the chlorinated naphthenic acids Az.Chemical J. 2016, №2, p.55-58.
  19. Мамедова С.Р., Ахмедов М.М., Рагимли М.А. Влияние некоторых факторов на экстракцию урана и тория из водных растворов хлорированными нафтеновыми кислотами // Конден. среды и межфазные границы, ВГУ, 2017, т.19, №2, с.256-261.

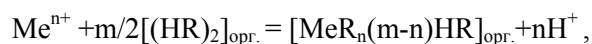
**Севиндж Рагим кызы Мамедова**  
**Экстракция урана и тория бис-(2-гидрокси-5-алкилбензил)амином**  
**и хлорнафтеновыми кислотами**

**АННОТАЦИЯ**

Диссертационная работа посвящена синтезу эффективных экстрагентов на основе промышленной базы и изучению химического взаимодействия двухфазных систем, а также влиянию присутствующих нейтральных солей на экстракцию урана и тория из водных растворов.

Впервые в целях изучения выделения урана и тория из водных растворов в качестве нового класса сорбентов на основе промышленной базы исследованы хлорированные нафтеновые кислоты (ХНК) и бис-(2-гидрокси-5-алкилбензил)амин. Разработан метод хлорирования нафтеновых кислот в жидкой фазе и изучены их физико-химические свойства. Установлено, что концентрирование и выделение урана и тория из водных растворов хлорнафтеновыми кислотами и бис-(2-гидрокси-5-алкилбензил)амином проходит значительно эффективнее, чем с нафтеновыми кислотами.

Исследовано влияние нейтральных солей (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) на экстракцию U и Th. Установлено, что в присутствии и с повышением концентрации солей смещение оптимальной экстракции ионов урана и тория направлено в кислую область. С помощью рН-потенциометрического титрования исследованы условия образования хлорнафтен и алкилбензоатных соединений урана и тория в системах Me<sup>n+</sup>-NaR-H<sub>2</sub>O. Выявлено, что в гомогенной системе между катионами металлов и ионами экстрагентов происходит ионный обмен с образованием соответствующих средних-хлорнафтенатов и бензоатов, которые полностью оседают при pH=2,8. Основываясь на условиях образования нафтенатов и бензоатов уранила и тория выявлен механизм процесса между катионами металлов в водной фазе и экстрагентами с образованием соответствующих солей, протекающий по ионообменной реакции:



что согласно закономерностям протекания ионного обмена с карбоновыми кислотами.

Изучена растворимость полученных солей под действием различных органических растворителей в интервале (10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mol/l) в воде (10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> mol/l). Установлена термическая устойчивость солей уранила и тория в интервале 100-200°C

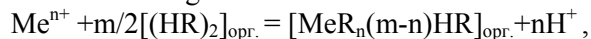
**Sevinj Rahim Mammadova**  
**Extraction of uranium and thorium by using bis- (2-hydroxy-5-alkylbenzyl)amine and chlornafen acids**

**ABSTRACT**

The thesis is devoted to the synthesis of effective extractants based on an industrial base and to study the chemical interaction of two-phase systems, as well as the influence of the presented neutral salts on the extraction of uranium and thorium from aqueous solutions.

For the first time, in order to study of the extraction of uranium and thorium from water as a new class of the sorbents the chlorinated naphthenic acid (CNA) and bis- (2-hydroxy-5-alkylbenzyl) amine are investigated. The method of the chlorination of naphthenic acid in a liquid phase is developed and their physicochemical properties are investigated. It was established that the extraction of the uranium and thorium by the chlorinated naphthenic acid and bis- (2-hydroxy-5-alkylbenzyl)amine are more effective than those with naphthenic acids.

The influence of the neutral salts (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) on the extraction of the uranium and thorium was studied. It has been established that, in the presence and with increasing salt concentration, the optimal extraction of uranium and thorium ions is shifted to the acidic region. The conditions of the formation of chlornaphthene and alkylbenzoate compounds of uranium and thorium in the systems Me<sup>n+</sup>-NaR-H<sub>2</sub>O were studied using the pH-potentiometric titration. It was obtained that in a homogeneous system the ion exchange between metal cations and ions of extractants takes place leads to the formation of corresponding average chlornaphthenates and benzoates which are completely settled at pH = 2.8. The mechanism of the process between the cations of the metals in the aqueous phase and the extractants has been identified based on the conditions for the formation of uranyl and thorium naphthenates and benzoates. The formation of the corresponding salts is proceeding according to the ion exchange reaction:



which corresponds to the regularities of the ion exchange of carboxylic acids.

The solubility of the resulting salts under the influence of various organic solvents in the range (10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> mol / l) in water (10<sup>-4</sup>-10<sup>-5</sup> mol / l) was studied. The thermal stability of uranyl and thorium salts in the range of 100-200 °C.

**СЕВИНДЖ РАГИМ ГЫЗЫ МАМЕДОВА**

**ЭКСТРАКЦИЯ УРАНА И ТОРИЯ БИС-(2-ГИДРОКСИ-5-  
АЛКИЛБЕНЗИЛ)АМИНОМ И ХЛОРОНАФТЕНОВЫМИ  
КИСЛОТАМИ**

*2303.01- неорганическая химия*

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора философии по химии

**ВАКУ – 2017**