

ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ МЕТОДОМ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

А. П. Зозуля, В. М. Пешкова

Экстрагирование неводными растворителями находит весьма широкое применение при решении различных задач химии и химической технологии. Разделение чрезвычайно близких по свойствам элементов, концентрирование и выделение малых и ультра-малых концентраций металлов, четкое деление и идентифицирование трудно разделяемых органических веществ делают понятным интерес, проявляемый многими исследователями, особенно в последние годы, к изучению процессов экстрагирования (¹⁻⁵ и др.). Способность внутрикомплексных соединений и ряда комплексов металлов с неорганическими аддендами растворяться в органических растворителях дает возможность использовать метод распределения как надежный способ изучения состава и ряда других физико-химических характеристик комплексных соединений.

Основы метода распределения (или экстрагирования) были заложены Нернстом (1891 г.). В первой работе о постоянстве коэффициента распределения частиц одинакового молекулярного состава между двумя несмешивающимися растворителями Нернст установил⁶ возможность применения открытого им закона распределения для изучения равновесий диссоциации ряда веществ в водных растворах. Вскоре Гендриксон⁷ изучил распределение бензойной и салициловой кислот между водой и бензолом или хлороформом и определил константы диссоциации ($K_{\text{дисс.}}$) указанных кислот в водной фазе, константы димеризации ($K_{\text{дим.}}$) в органической фазе и константы распределения ($K_{\text{распр.}}$) между органической и водной фазами*

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] = K_{\text{дисс.}} [\text{HA}]_{\text{водн.}} \quad (1)$$

$$[\text{HA}]_{\text{орг.}} = K_{\text{распр.}} [\text{HA}]_{\text{водн.}} \quad (2)$$

$$[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{орг.}} = K_{\text{дим.}} [\text{HA}]_{\text{орг.}}^2 \quad (3)$$

Примерно в то же время были выполнены близкие по характеру исследования и в области изучения неорганических соединений, например, роданидов железа и галогенидов ртути⁸. Однако в указанных работах авторы не рассматривают возможного образования заряженных комплексных частиц. Первая работа, в которой была сделана попытка объяснить экспериментальные результаты ступенчатым механизмом комплексообразования, насколько нам известно, была опубликована Морзе в 1902 г.⁹ Изучая распределение комплексов ртути между толуолом и водной фазой, содержащей ионы галогенов (A^-), Морзе пришел к выводу, что в водной фазе, помимо Hg^{2+} и незаряженных молекул HgA_2 , существуют частицы, несущие положительный заряд HgA^+ . Допуская невозможность извлечения заряженных частиц органическим растворителем, Морзе из полученных результатов вычислил константу распределе-

* HA — молекула кислоты, A^- — анион последней и H_2A_2 — молекула димера. Символом HA мы будем обозначать реагенты, диссоциирующие как одноосновные кислоты.

ния $\text{HgA}_2(\lambda_N)$ между фазами и последовательные константы образования k_1 и k_2 :

$$[\text{MA}_{n-1}^{N-n+1}][\text{A}^-]k_n = [\text{MA}_n^{N-n}] \quad (4)$$

$$[\text{MA}_N]_{\text{орг.}} = \lambda_N [\text{MA}_N]_{\text{водн.}} \quad (5)$$

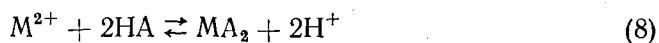
где $\text{M}^{N+} = \text{Hg}^{2+}$ и A^- — ион галогена.

Несмотря на столь давно показанную возможность использования метода распределения для изучения комплексных соединений в растворах, до 1941 г. фактически не было сделано попытки установить количественные выражения связи между коэффициентами распределения металла в системе и параметрами последней (концентрацией металлоионов, рН водной фазы, концентрацией реагента и т. п.). В 1941 г. Кольтгоф и Сэндэлл¹⁰, изучая дитизонаты некоторых металлов, попытались установить такую зависимость на основе закона распределения и закона действующих масс. Допуская, что в водной фазе присутствуют только свободные (гидратированные) ионы металла M^{2+} и, исключая возможность ассоциации молекул дитизона и комплекса MA_2 в обеих фазах, авторы считали справедливыми уравнения:

$$K'_{\text{распр. HA}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{водн.}}}{[\text{HA}]_{\text{орг.}}} \quad (6)$$

$$K'_{\text{распр. MA}_2} = \frac{[\text{MA}_2]_{\text{водн.}}}{[\text{MA}_2]_{\text{орг.}}} \quad (7)$$

(по общепринятым теперь понятиям указанные величины обратны константам распределения HA и комплекса MA_2)



(в водной фазе)

$$\frac{[\text{MA}_2]_{\text{водн.}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн.}}^2}{[\text{M}^{2+}]_{\text{водн.}} \cdot [\text{HA}]_{\text{водн.}}^2} = K_{\text{равн.}} \quad (9)$$

Вычисляя концентрации MA_2 и HA в водной фазе из уравнений (6) и (7), авторы установили выражение (10)

$$\frac{[\text{MA}_2]_{\text{орг.}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{водн.}}^2}{[\text{M}^{2+}]_{\text{водн.}} \cdot [\text{HA}]_{\text{орг.}}^2} = K_{\text{равн.}} \cdot \frac{K'^2_{\text{распр. HA}}}{K'_{\text{распр. MA}_2}} = K, \quad (10)$$

при помощи которого пришли к уравнению (12), связывающему коэффициент распределения металла (q) с характеристиками системы:

$$q = \frac{[\text{MA}_N]_{\text{орг.}}}{\sum_{n=0}^{n=N} [\text{MA}_n]_{\text{водн.}}} \quad (11)$$

$$q = \frac{[\text{MA}_2]_{\text{орг.}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{водн.}}} = K \cdot \frac{[\text{HA}]_{\text{орг.}}^2}{[\text{H}^+]_{\text{водн.}}^2} \quad (12)$$

Как видно из (12), коэффициент распределения двухвалентного металла возрастает пропорционально квадрату концентрации реагента в органической фазе и уменьшается пропорционально квадрату концентрации ионов водорода в водной фазе. Кольтгоф и Сэндэлл учли влияние гидролиза на процесс экстрагирования и ввели в уравнение (12) соответствующий поправочный

член (для случая двувалентного металло-иона).

$$q = \frac{[MA_2]_{\text{орг.}}}{[M]_{\text{водн. общ.}}} = K \cdot \frac{[HA]_{\text{орг.}}^2}{\{[H^+]_{\text{водн.}}^2 + \beta_1 [H^+]_{\text{водн.}} + \beta_2\}} \quad (13)$$

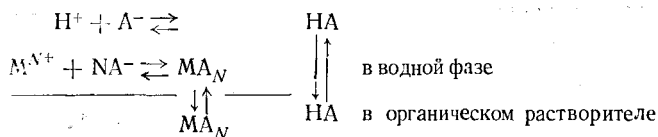
где β_1 и β_2 — константы гидролиза.

Уравнение (12), полученное Кольтгофом и Сэндэллом, неоднократно подвергалось критике^{11, 12}. Действительно, как видно из (12), авторы не только не рассматривают последовательное образование комплексных частиц, но и вообще пренебрегают всеми комплексами металла в водной фазе, что делает изложенные ими соображения применимыми только для узкого круга систем и только в ограниченном интервале концентраций. Несмотря на отмеченные ограничения, уравнение Кольтгофа было впоследствии без особых изменений использовано рядом авторов при изучении устойчивости дитизонатных комплексов металлов^{13–17}.

Так, Бабко и Пилипенко продолжили исследования Кольтгофа, изучив физико-химические характеристики дитизона и его комплексных соединений с цинком, кадмием и свинцом^{13, 14}. Бабко и его сотрудники использовали для определения состава дитизонатов измерения оптической плотности экстракта после соответствующего разбавления последнего используемым органическим растворителем. В отечественной литературе отмечались ограничения подобного приема определения состава комплексного соединения, распределяющегося в двухфазной системе¹⁸.

Эве и Страхэм¹⁹ изучили влияние концентрации ионов водорода на экстрагирование дитизонатов цинка, кобальта, никеля и меди из виннокислых растворов при помощи хлороформа*. Подстановка полученных указанными авторами экспериментальных значений коэффициента распределения и других величин в уравнение Кольтгофа показала, что процесс экстрагирования в общем подчиняется уравнению (10).

Спустя несколько лет после появления работы Кольтгофа, Эрвинг, Вильямс¹¹ и другие исследователи²² несколько расширили представления о механизме комплексообразования и наряду с учетом распределения реагента между двумя растворителями и диссоциацией его в водной фазе, приняли во внимание образование незаряженного комплекса в водном растворе:



Эрвинг предложил простую количественную обработку экспериментальных результатов, в которой учитывалась связь коэффициента распределения металла с концентрацией реагента, константой диссоциации последнего, рН водной фазы, коэффициентом распределения комплексных частиц и другими параметрами системы. Если НА ведет себя как основная кислота в определенном интервале рН и если в водной и органической фазах единственными комплексными частицами являются только моноядерные комплексы MA_N , то связь между q и параметрами системы устанавливается простым уравнением (14):

$$q = \frac{[MA_N]_{\text{орг.}}}{[MA_N]_{\text{водн.}} + [M^{N+}]_{\text{водн.}}} = \frac{1}{K'_{\text{распр. } MA_N} + ([H^+]_{\text{водн.}}^N / (K \cdot [HA]_{\text{орг.}}^N))} \quad (14)$$

* Выяснению роли рН в процессе экстрагирования внутрикомплексных соединений посвящены работы многих исследователей. Попытка теоретически обосновать влияние рН на выход продукта реакции при комплексообразовании металло-ионов с органическими реагентами сделана Корсманом и Шеяновой^{20, 21}.

где

$$K = \frac{(K_{\text{дисс. НА}} \cdot K'_{\text{распр. НА}})^N}{K_{\text{нест. МА}_N} \cdot K'_{\text{распр. МА}_N}}, \quad (14a)$$

а $K_{\text{нест. МА}_N}$ — общая константа нестойкости комплекса МА_N определяется уравнением (15):

$$K_{\text{нест. МА}_N} = \frac{[\text{M}^{N+}][\text{A}]^N}{[\text{МА}_N]} \quad (15)$$

Как можно легко показать, в случае, если

$$K'_{\text{распр. МА}_N} \ll \frac{[\text{H}^+]_{\text{водн.}}^N}{K \cdot [\text{НА}]_{\text{орг.}}^N}$$

уравнение (14) переходит в приведенное выше уравнение Кольтгофа (12). Эрвинг и Вильямс рассчитали величину погрешности, получаемой в том случае, если пренебречь существованием в водной фазе комплексов МА_N , и детально рассмотрели влияние изменения pH, концентрации реагента и других факторов на процесс экстрагирования различных металлов.

На основе выведенных соотношений Эрвинг с сотрудниками провели исследования комплексобразования цинка с дитизоном^{23, 24} и обсудили ранее полученные результаты²⁵. Состав дитизоната цинка был установлен из графика зависимости $\log q$ от $\log ([\text{НА}]_{\text{орг.}} + \text{pH})$ и спектрофотометрически по методу непрерывных изменений²⁶. Следует отметить, что авторы использовали в работе буферные смеси различного состава, что могло вызвать явления побочного комплексобразования и снизить достоверность полученных результатов.

Однако в указанных выше работах еще не было сделано попытки рассмотреть в общей форме разнообразные процессы комплексобразования и распределения, протекающие в двухфазных системах.

Теоретический аппарат, необходимый для расчетов характеристик комплексов различных типов из данных по распределению на более широкой основе начал разрабатываться примерно около десяти лет назад скандинавскими химиками, группой Эрвинга и рядом других исследователей (Даймонд, Конник и др.), работы которых рассматриваются ниже.

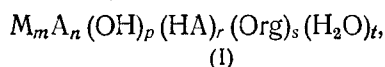
Метод распределения, являющийся одним из современных методов исследования комплексных частиц в растворах, состоит в изучении коэффициентов распределения металла между несмешивающимися растворителями как функции одной или нескольких переменных. На процесс экстрагирования металла из водной фазы при помощи органического растворителя влияют многие факторы. Такими факторами являются: концентрации ионов исследуемого элемента и иных катионов в растворе, концентрация различных анионов, ионов водорода, природа органического растворителя и т. д.

В большинстве случаев коэффициент распределения металла между фазами зависит сложным образом от перечисленных выше переменных.

Как видно из изложенного выше, обычно рассматривалась одна из переменных и давалось более или менее удовлетворительное объяснение получаемым результатам. Общую картину представляли таким образом, что ион металла M^{N+} реагирует в водном растворе с аддендом A^- и получающийся комплекс МА_N претерпевает распределение между фазами. На самом деле в водном растворе существуют комплексы различного состава и различного заряда, а экстрагируемый комплекс (или ряд комплексов) может содержать в своем составе молекулы используемого растворителя и другие компоненты. Препаративный метод не дает точного ответа ни о составе комплексов в растворе, ни о самом су-

существовании многих комплексов, вообще существующих только в растворах. Анализ твердых препаратов показывает иногда существование весьма сложных соединений, содержащих металло-ионы, ионы A^- и OH^- , незаряженные молекулы HA , H_2O , органического растворителя и др. Известны, например, соединения $Th(OH)_2CrO_4 \cdot H_2O$ ²⁷, $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ ²⁸ и т. п. Однако выделение соединения в твердом виде не всегда доказывает существование его в растворе. В последнем из приведенных веществ молекулы бензола только включены в пустоты между молекулами $Ni(CN)_2 \cdot NH_3$ и связаны с последними слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В растворе же молекулы $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ не существуют вовсе или количество их ничтожно. Подобная картина наблюдается с молекулами оксихинолина в соединении $ScA_3 \cdot HA$ ²⁹, где A — оксихинолинат-ион. Определенные выводы о составе экстрагируемых и находящихся в водной фазе комплексных частиц можно сделать только на основе физико-химического анализа растворов. Практически все основные характеристики комплексных частиц можно получить из результатов исследования распределения металла при изменении перечисленных выше переменных. Следует отметить, что до недавнего времени еще высказывалось мнение о возможности использования метода распределения лишь для выяснения сравнительной устойчивости комплексных соединений, и подвергалась сомнению пригодность его для количественного определения констант устойчивости последних³⁰.

В 1949 г. Рюдберг и другие скандинавские исследователи начали публиковать серию работ, показавших полную пригодность метода распределения для количественного изучения сложных равновесий комплексообразования в растворах. Для интерпретации данных, получаемых при изучении экстрагирования комплекса металла в органический растворитель из водной фазы низкой и постоянной ионной силы указанные авторы учитывали влияние температуры и рассматривали следующие переменные: концентрацию металло-иона M^{N+} , аниона A^- , реагента HA , OH^- и растворителей (органического Org и H_2O)³¹⁻³³. В общем случае в водном растворе могут образовываться сложные комплексы типа I (знаки зарядов ионов опускаются):



константу образования которых можно записать в общем виде

$$\chi_{m,n,p,r,s,t} = \frac{[M_m A_n (OH)_p (HA)_r (Org)_s (H_2O)_t]}{[M]^m [A]^n [OH]^p [HA]^r [Org]^s [H_2O]^t} \quad (16)$$

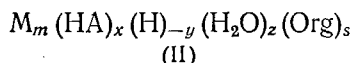
Учитывая зависимость некоторых переменных друг от друга, выражаемую уравнением (I) и ионным произведением воды (17),

$$[H_2O] \cdot K_{H_2O} = [H^+][OH^-] \quad (17)$$

выражение (16) можно записать в виде:

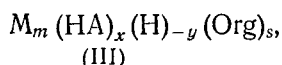
$$\chi_{m,n,p,r,s,t} = \frac{[M_m A_n (OH)_p (HA)_r (Org)_s (H_2O)_t]}{[M]^m [HA]^{n+r} [H]^{-n-p} [H_2O]^{p+t} [Org]^s K_{\text{дисс. HA}}^n \cdot K_{H_2O}^p}. \quad (18)$$

Обозначая $n + r = x$, $n + p = y$, $p + t = z$, формулу (I) можно переписать в более простом виде:



В большинстве случаев довольно трудно определить число молекул воды, входящих в состав комплекса, находящегося в водном растворе.

Однако его можно найти косвенным путем, если известно координационное число исследуемого элемента по отношению ко всем входящим в состав комплекса аддендам, а также число координационных мест, занятых всеми аддендами, кроме H_2O . Обычно все опыты выполняются при постоянной ионной силе и без специального рассмотрения эффект гидратации включается в константу образования изучаемого комплекса. В таком случае комплекс (II) можно записать в более простом виде (III):



а константу комплексности представить уравнением (19)

$$K_{m,x,y,s} = \frac{[M_m (HA)_x (H)_{-y} (Org)_s]}{[M]^m [HA]^x [H]^{-y} [Org]^s} \quad (19)$$

Физический смысл x и y ясен: x равен общему числу HA и A , а y — общему числу A и OH , приходящихся на атом металла-комплексообразователя. Заряд комплекса в таком случае равен $mN - y$. Все последующие рассуждения Рюдберга основаны на допущении, что только незаряженные комплексные частицы переходят в органический растворитель. Это допущение справедливо для растворителей с низкой диэлектрической постоянной. Зная, что в слой органического растворителя переходит только нейтральный комплекс (константа распределения $(\lambda_m, x, -mN, s)$), а молярная доля растворителей постоянна (ионная сила $\mu = \text{const}$), коэффициент распределения можно записать в виде (20)

$$q = \frac{\sum_{m=1}^m \sum_{x=0}^x \sum_{s=0}^s m \lambda_{m,x,mN,s} \cdot [M]^m [HA]^x [H]^{-mN} [Org]^s}{\sum_{m=1}^m \sum_{x=0}^x \sum_{y=0}^y \sum_{s=0}^s m \lambda_{m,x,y,s} \cdot [M]^m [HA]^x [H]^{-y} [Org]^s} \quad (20)$$

Уравнение (20) значительно упрощается, если рассматривать только моноядерные комплексы. Для большинства металлов законно игнорирование многоядерными комплексами ($m > 1$), за исключением сильно гидролизующих элементов, в том случае, если опыты выполняются при $[M] \leq 10^{-3}$ г-ион/л. Обычно всегда можно отыскать интервал концентраций металло-ионов, в котором образованием многоядерных комплексов, продуктов гидролиза или полимерных частиц можно пренебречь. Отыскание такого интервала сводится к изучению зависимости коэффициента распределения от концентрации ионов металла в водной фазе при прочих равных условиях. Если установлено, что q не зависит от концентрации металло-ионов в определенном интервале концентраций, можно считать обоснованным исключение образования многоядерных комплексов из дальнейшего рассмотрения. В работах Рюдберга рассматриваются только моноядерные комплексы. В отечественной и зарубежной литературе уже описаны приемы изучения состава и характеристик некоторых систем, включающих многоядерные комплексы³⁴⁻³⁹. Такое изучение может быть выполнено при помощи методов распределения, спектрофотометрии и т. д. Рассматриваемые ниже уравнения применимы только в том случае, если установлено, что q не зависит от концентрации металло-ионов.

Метод распределения позволяет выяснить характер влияния органического растворителя на распределение металла, а также установить, входят ли в состав комплекса молекулы используемого несмешивающегося с водой растворителя. Влияние органического растворителя можно выяснить путем изменения $[Org_1]$ при добавлении третьего компонента Org_2 , также не смешивающегося с водой. Однако даже в том случае, если этот третий компонент не будет взаимодействовать с изучаемым

комплексом, добавление его может вызвать значительное изменение коэффициентов активности. Возможен иной подход, состоящий в изучении распределения металла в двух системах H_2O-Org_1 и H_2O-Org_2 при идентичных значениях концентраций ионов водорода и реагента. В случае образования в обеих системах мооядерных комплексов для отношения коэффициентов распределения металла справедливо выражение (21):

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\sum_0^x \sum_0^s x'_{x,N,s} \cdot \lambda'_{x,N,s} \cdot [HA]^x [H]^{-N} [Org_1]^s \sum_0^x \sum_0^y \sum_0^s x''_{x,y,s} \cdot [HA]^x [H]^{-y} [Org_2]^s}{\sum_0^x \sum_0^s x''_{x,N,s} \cdot \lambda''_{x,N,s} \cdot [HA]^x [H]^{-N} \cdot [Org_2]^s \sum_0^x \sum_0^y \sum_0^s x'_{x,y,s} \cdot [HA]^x [H]^{-y} [Org_1]^s} \quad (21)$$

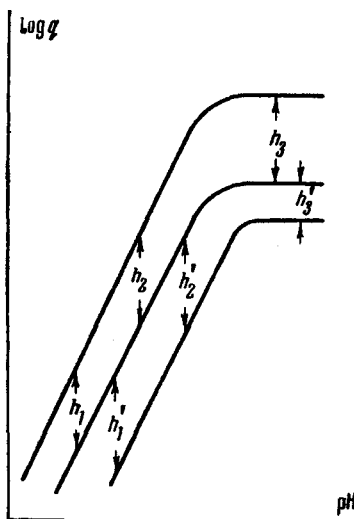
где x' и x'' — константы образования, а λ' и λ'' — константы распределения в рассматриваемых системах. При постоянной ионной силе в условиях равновесия $[Org_1] = \text{const}$ и $[Org_2] = \text{const}$, поэтому можно записать

$$x'_{x,y} = \sum_0^s x'_{x,y,s} \cdot [Org_1]^s \quad (22)$$

и аналогичные выражения для $x''_{x,y}$, $x'_{x,N} \cdot \lambda'_{x,N}$ и $x''_{x,N} \cdot \lambda''_{x,N}$. После подстановки их в (21) последнее упрощается:

$$\frac{q_1}{q_2} = \frac{\sum_0^x x'_{x,N} \cdot \lambda'_{x,N} \cdot [HA]^x [H]^{-N} \sum_0^y \sum_0^s x'_{x,y} \cdot [HA]^x [H]^{-y}}{\sum_0^x x''_{x,N} \cdot \lambda''_{x,N} \cdot [HA]^x [H]^{-N} \sum_0^y \sum_0^s x'_{x,y} [HA]^x [H]^{-y}} \quad (23)$$

В случае, если образуются комплексы с одним или обоими используемыми растворителями $\lambda'_{x,N} \neq \lambda''_{x,N}$ и за редкими исключениями $x'_{x,N} \neq x''_{x,N}$ и отношение q_1/q_2 будет изменяться с изменением $[H]$ при $[HA] = \text{const}$ или наоборот.



Если при этом условии $q_1/q_2 = \text{const}$, то можно считать установленным, что в состав комплекса не входят молекулы используемого растворителя*. На рис. 1 показан ход кривых $\log q = f(\text{pH})$; в случае Org_1 и Org_2 . Вертикальные расстояния h равны между собой ($s = 0$), в случае Org_2-Org_3 $h'_1 \neq h'_2 \neq h'_3$ ($s \neq 0$).

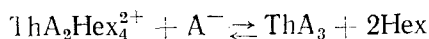
Образование комплексов, содержащих в своем составе молекулы используемого органического растворителя, было установлено Рюдбергом³³ при изучении экстрагирования ацетилацетоната тория при помощи ме-

Рис. 1. Кривые $\log q = f(\text{pH})$ для случая комплексов, имеющих $S = O(h_1 = h_2 = h_3)$ и $S \neq O(h'_1 \neq h'_2 \neq h'_3)$

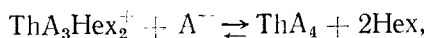
тилиобутилкетона (гексона). Кривые распределения тория между гексоном и водной фазой в присутствии ацетилацетона отличались от кривых распределения между водой и бензолом или хлороформом. Это различие было обусловлено

* На этом же принципе основан метод определения очень больших и очень малых коэффициентов распределения, предложенный Рюдбергом⁴⁰.

образованием комплексов между $\text{ThA}_n^{(4-n)+}$ и молекулами гексона (Hex). Рюдбергу удалось вычислить константы равновесия для реакций



и



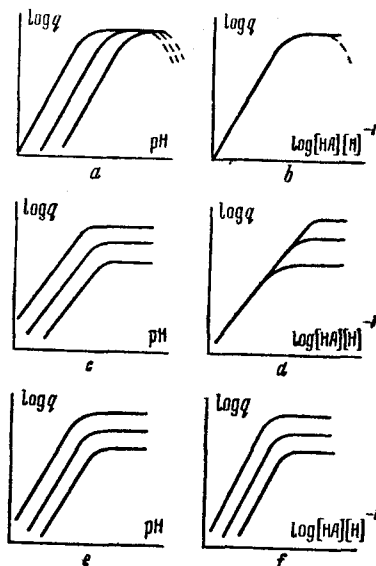
где A^- — ацетилацетонат-ион.

Таким образом, всегда предварительно можно выяснить, имеют ли дело только с мооядерными комплексами, в состав которых не входят молекулы используемого органического растворителя. Если установлено, что $m=1$ и $S=0$, то коэффициент распределения металла между фазами определяется уравнением (24):

$$q = \frac{\sum_0^x x_{x,N} \cdot \lambda_{x,N} \cdot [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-N}}{\sum_0^x \sum_0^y x_{x,y} \cdot [\text{HA}]^x [\text{H}]^{-y}} \quad (24)$$

Уравнение (24) позволяет рассчитать все или почти все значения входящих в него констант, в том случае если известен тип образующихся комплексов.

Рис. 2. Кривые распределения металла между фазами при условии $[\text{HA}]_1 > [\text{HA}]_2 > [\text{HA}]_3$ (a, b — комплексы MA_n ; c, d — комплексы $\text{MA}_n(\text{OH})_p$; e, f — комплексы $\text{MA}_n(\text{OH})_p(\text{HA})_r$)



Состав комплексов, образующихся в водной фазе, устанавливается изучением зависимости $\log q$ от pH или $\log [\text{HA}][\text{H}]^{-1}$ (пропорционального $-\text{pA}$).

Как показано Рюдбергом, распределение металла между фазами изменяется по-разному в зависимости от $[\text{H}]$ или $[\text{HA}][\text{H}]^{-1}$ в случае различных типов комплексов. Кривые $\log q = f(\text{pH})$ или $\log q = f(\log [\text{HA}][\text{H}]^{-1})$ имеют различный, но вполне определенный вид в зависимости от состава образующихся в водной фазе комплексных соединений. Кривые распределения, получаемые для комплексов типа MA_n , $\text{MA}_n(\text{OH})_p$ и $\text{MA}_n(\text{OH})_p(\text{HA})_r$, показаны на рис. 2. Экспериментально состав комплексов устанавливается изучением распределения металла при нескольких последовательно уменьшающихся концентрациях реагента в слое органического растворителя (а, следовательно, и в водной фазе) и прочих равных условиях. Спад кривых в области высоких концентраций адденда (показано пунктирными кривыми) с получением плато или без него может быть вызван образованием отрицательно заряженных комплексов.

При постановке опытов в достаточно широком интервале концентраций HA можно получить четкие кривые распределения, однозначно устанавливающие тип образующегося комплекса.

Для каждого типа комплексов установлены соответствующие расчетные формулы, при помощи которых можно вычислить константы устойчивости различных комплексов и константы распределения незаряженных комплексов в рассматриваемой системе. Так, для комплексов типа MA_n уравнение связи коэффициента распределения с concentra-

цией свободного адденда может быть представлено в виде (25):

$$q = \frac{x_N \cdot \lambda_N [A]^N}{\sum_0^n x_n [A]^n} \quad (25)$$

а для комплексов типа $MA_n(OH)_p$ в виде (26)

$$q = \frac{\sum_0^n x_{n,N-n} \cdot \lambda_{n,N-n} \cdot [A]^n [OH]^{N-n}}{\sum_0^n \sum_0^p x_{n,p} \cdot [A]^n [OH]^p} \quad (26)$$

Описано много случаев, когда распределение металла между фазами в присутствии реагента, диссоциирующего как одноосновная кислота, подчиняется уравнению (25) (41-47 и др.).

Для вычисления констант устойчивости по уравнению (24) предложено несколько методов⁴⁸. При вычислении характеристик процесса комплексообразования из данных по распределению можно использовать широко известные методы Ледена⁴⁹, Бьеррума⁵⁰, Фронеуса⁵¹, а также предложенный Дюшсеном и Силленом⁵² графический метод «двух параметров».

Вычисление констант, входящих в уравнение (24), обычно приводят при помощи приемов, близких методу Ледена, следующим путем. Вводя ряд функций $[HA]$, определяемых уравнениями (27) — (28)

$$f_\lambda = \sum_0^x x_{x,N} \cdot \lambda_{x,N} \cdot [HA]^x \quad (27)$$

$$f_y = \sum_0^x x_{x,y} \cdot [HA]^x \quad (28)$$

в уравнение (24), получают выражение (29):

$$q = \frac{f_\lambda \cdot [H]^{-N}}{\sum_y f_y \cdot [H]^{-y}} = \frac{f_\lambda \cdot [H]^{-N}}{f_0 + f_1 \cdot [H]^{-1} + f_2 \cdot [H]^{-2} + f_3 \cdot [H]^{-3} \dots} \quad (29)$$

Уравнение (29) легко представить в следующем виде:

$$q^{-1} [H]^{-N} = P_0 = f_0 f_\lambda^{-1} + f_1 f_\lambda^{-1} \cdot [H]^{-1} + f_2 f_\lambda^{-1} \cdot [H]^{-2} + \dots \quad (30)$$

и разрешить относительно $f_0 f_\lambda^{-1}$, $f_1 f_\lambda^{-1}$ и т. д. Действительно, график $P_0 = f([H]^{-1})$ будет представлять кривую с предельным значением $f_0 f_\lambda^{-1}$ и предельным наклоном $f_1 f_\lambda^{-1}$, когда $[H]^{-1}$ стремится к нулевому значению:

$$\lim_{[H]^{-1} \rightarrow 0 \text{ (или } [H] \rightarrow \infty)} P_0 = f_0 f_\lambda^{-1} + (f_1 f_\lambda^{-1} \cdot [H]^{-1} + f_2 f_\lambda^{-1} \cdot [H]^{-2} + \dots) \quad (31)$$

Полученное значение $f_0 f_\lambda^{-1}$ (численно равно отрезку, отсекаемому на оси ординат кривой $P_0 = f([H]^{-1})$) позволяет вычислить значения функций P_1 , P_2 и т. д., представляемых уравнениями (32а) и (32б), предельные значения которых при $[H]^{-1} \rightarrow 0$ позволяют отыскать $f_1 f_\lambda^{-1}$, $f_2 f_\lambda^{-1}$ и т. д. (например, значение $f_2 f_\lambda^{-1}$ можно получить как значение предельного наклона P_1 и как предельное значение P_2):

$$P_1 = \frac{P_0 - f_0 f_\lambda^{-1}}{[H]^{-1}} = f_1 f_\lambda^{-1} + f_2 f_\lambda^{-1} [H]^{-1} + f_3 f_\lambda^{-1} [H]^{-2} + \dots \quad (32a)$$

$$P_2 = \frac{P_1 - f_1 f_\lambda^{-1}}{[H]^{-1}} = f_2 f_\lambda^{-1} + f_3 f_\lambda^{-1} [H]^{-1} + \dots \quad (32b)$$

Последовательным образованием функций P_3 , P_4 и т. д. при различных $[HA]$ можно получить все необходимые значения $f_y f_\lambda^{-1}$.

Согласно (28)

$$f_{y=0} = \sum_0^x x_{x,0} [HA]^x = x_{0,0} + x_{1,0} [HA] + x_{2,0} \cdot [HA]^2 + \dots \quad (33)$$

По определению $x_{0,0} = 1$ [см. ур. (19)]. Последующие значения x с $x > 0$ и $y = 0$ относятся к комплексам, состоящим из несвязанного с другими аддентами иона металла M^{N+} и одной или нескольких незаряженных молекул реагента, т. е. комплексом присоединения $M(HA)_x^{N+}$. При допущении, что концентрацией таких комплексов можно пренебречь по сравнению с концентрацией свободных (гидратированных) ионов металла (это справедливо во многих случаях), значение f_0 получается равным 1 (ур. 33). В таком случае справедливо уравнение (34), позволяющее рассчитать f_λ для всех изученных концентраций HA :

$$\frac{f_0}{f_\lambda} = \frac{\sum_0^x x_{x,0} \cdot [HA]^x}{\sum_0^x x_{x,N} \cdot \lambda_{x,N} \cdot [HA]^x} \approx \frac{1}{f_\lambda} \quad (34)$$

Используя полученные ранее значения $f_0 f_\lambda^{-2}$, $f_1 f_\lambda^{-1}$ и т. д. при соответствующих значениях $[HA]$ и зная, что $f_0 = 1$, легко получить различные значения f_y . Например, для f_1 справедливо выражение:

$$f_1 = \frac{f_1 f_\lambda^{-1}}{f_0 f_\lambda^{-1}} = \frac{f_1}{f_0} = \sum_0^x x_{x,1} \cdot [HA]^x \quad (35)$$

При помощи f_λ и f_y вычисляются значения $x_{x,N} \cdot \lambda_{x,N}$ и $x_{x,y}$, позволяющие отыскать константы распределения $\lambda_{x,N}$ для различных незаряженных комплексов.

В случае, если образованием комплексов типа $M(HA)_x^{N+}$ пренебречь нельзя, вычисление значительно усложняется и понижается точность получаемых результатов. Подход к решению такого усложненного выражения намечен Рюдбергом³¹.

Значительно проще проводится вычисление констант устойчивости и распределения в случае комплексов типа $MA_n^{(N-n)+}$, общий вид коэффициента распределения которых выражается уравнением (25). Действительно, вводя в (25) выражения вспомогательных констант φ_n (36)

$$\varphi_{N-n} = \frac{[MA_n] [A]^{N-n}}{[MA_N]} = x_n \cdot x_N^{-1} \quad (36)$$

уравнение (25) легко представить в виде:

$$q = \lambda_N \cdot \left(\sum_{n=0}^{n=N} \varphi_{N-n} \cdot [A]^{n-N} \right)^{-1}, \quad (37)$$

удобном для расчета входящих в него констант. Нетрудно показать, что уравнение (38), идентичное с (37):

$$q = \frac{\lambda_N}{1 + \varphi_1 \cdot [A]^{-1} + \varphi_2 \cdot [A]^{-2} + \varphi_3 [A]^{-3} + \dots + \varphi_N \cdot [A]^{-N}} \quad (38)$$

можно простыми приемами перевести в уравнение функции F_0 (39), вычисление которого довольно просто.

$$F_0 = \frac{1}{q} = (1 + \varphi_1 [A]^{-1} + \varphi_2 \cdot [A]^{-2} + \dots + \varphi_N \cdot [A]^{-N}) \cdot \lambda_N^{-1}. \quad (39)$$

Как видно из (39):

$$\lim_{[A]^{-1} \rightarrow 0} F_0 = \lambda_N^{-1}, \quad (40)$$

а предельный наклон численно равен φ_1/λ_N . Составляя последующие функции F_n аналогично изложенному выше для функций f_y и f_λ , можно вычислить все значения φ_n и с их помощью отыскать все значения x_n (а также последовательные константы образования).

Вычисление констант устойчивости из данных по распределению можно выполнить также, используя понятие о среднем числе аддендов \bar{n} , приходящемся на атом металла⁵⁰:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{n=1}^n n \cdot [MA_n]_{\text{водн.}}}{[M]_{\text{общ. водн.}}} \quad (41)$$

Доля общей концентрации металла, приходящаяся на комплексы типа $MA_n^{(N-n)+}$ (n — определенное целое число), выражается уравнением (42):

$$\alpha_n = \frac{[MA_n]}{[M]_{\text{общ. водн.}}} \quad (42)$$

Как показано Рюдбергом⁴¹, связь между \bar{n} и $\log q$ представляется в виде (43):

$$\bar{n} = N + \frac{d \log q}{d \text{pA}}, \quad (43)$$

где pA — обратный логарифм концентрации свободного адденда (о выводе уравнения (43) см. стр. 257). Проводя графическое дифференцирование кривой распределения $\log q = f(\text{pA})^*$, при помощи (43) строят кривую образования комплекса в растворе $\bar{n} = f(\text{pA})$. Каждая точка полученной кривой удовлетворяет уравнению (44), получаемому преобразованием (41):

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)x_1 \cdot [A] + (\bar{n} - 2)x_2 \cdot [A]^2 + \dots (\bar{n} - N)x_N \cdot [A]^N = 0 \quad (44)$$

Выбирая удобные для расчета точки на кривой $\bar{n} = f(\text{pA})$ и составляя систему уравнений типа (44), находят все значения констант x_n . При помощи последних не трудно отыскать φ_n , а затем и последовательные константы образования комплексов в водном растворе k_n [см. ур. (4)].

Кроме изложенных выше методов, для вычисления констант устойчивости и констант распределения из кривых распределения можно использовать прием, предложенный Дюшсеном и Силленом⁵². Сущность их графического метода «двух параметров» состоит в следующем. Допускается, что общая константа устойчивости x_N и отношение последовательных констант образования k_n можно задать следующими уравнениями:

$$x_N = 10^{S \cdot a} \quad (44)$$

$$\frac{k_n}{k_{n+1}} = 10^{2b} \quad (45)$$

где S — максимальное число аддендов, способных присоединиться к иону металла и a и b — некоторые константы. К полученной кривой распределения $\log q = f(\text{pA})$ проводят две асимптоты с наклонами, равными соответственно нулю и заряду иона металла. Значение pA

* Графическое дифференцирование кривой удобно выполнять при помощи специального прибора, сконструированного Чмутовым^{53,54}. О приемах графического дифференцирования см.^{55,56}.

в основании перпендикуляра, опущенного из точки пересечения асимптот на ось рА, и расстояние между кривой распределения и точкой пересечения асимптот используют для вычисления параметров a и b по соответствующим формулам (в зависимости от валентности металло-ионов фактор a следует умножать на различные величины, представляющие целые числа). Зная параметры a и b нетрудно отыскать κ_N , κ_n и k_n . Константа распределения λ_N незаряженного комплекса численно равна отрезку, отсекаемому на оси $\log q$ асимптотой нулевого наклона. Если кривая распределения после достижения максимального значения (плато) обнаруживает затем спад (образование отрицательно заряженных комплексов), то при помощи метода «двух параметров» можно, хотя и со значительной погрешностью, вычислить константы образования некоторых или всех комплексов, имеющих $S > N$ (в случае только одновалентных аддендов). Метод «двух параметров», дающий лишь приближенные значения констант устойчивости (случаи систем, в которых выполняется условие $\frac{k_n}{k_{n+1}} = \text{const}$ очень редки),

можно использовать, когда нельзя получить достаточное количество экспериментальных данных, или если данные получены с точностью, недостаточной для расчета констант независимо друг от друга. Проверка метода «двух параметров» на некоторых системах, рассчитанных другими методами, была выполнена в ряде случаев^{44, 45, 52} и показала пригодность его для приближенных расчетов.

При помощи описанных выше приемов исследованы многие системы, процессы комплексообразования в которых приводят к образованию внутрикомплексных соединений, экстрагируемых различными органическими растворителями. Рюдберг изучил комплексообразование ацетилацетона с торием при использовании в качестве растворителей бензола⁴¹, хлороформа⁴³ и других растворителей^{32, 33}. Им было также изучено комплексообразование урана (IV)⁴⁵, плутония^{44*}, лантана, самария, гафния и других элементов⁵⁸ с указанным реагентом. В большинстве случаев установлено образование в водной фазе моноядерных комплексов типа $MA_n^{(N-n)+}$, не содержащих в своем составе молекул используемых органических растворителей. Для такого рода комплексов применимо уравнение (37) стр. 243. Расчет таких систем был проведен в основном по методу Ледена, реже по Бьерруму и только в исключительных случаях по методу двух параметров Дюшсена — Силлена. Интересно отметить, что Рюдбергу удалось изучить устойчивость соединений четырехвалентного урана, легкая окисляемость которого до

ТАБЛИЦА 1

Константы устойчивости и распределения ацетилацетонатов некоторых актиноидов

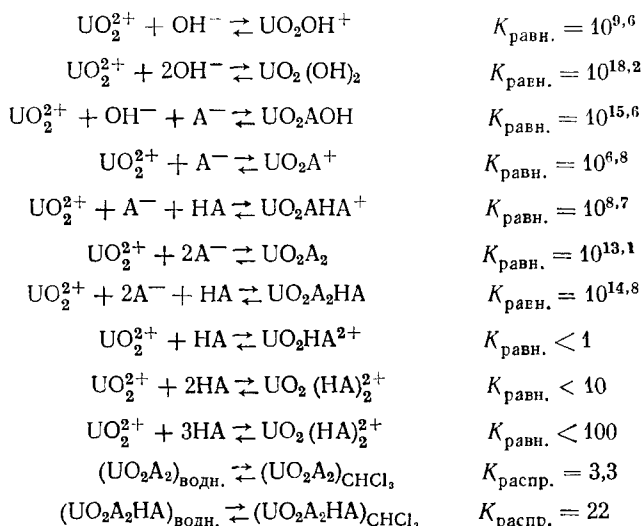
Металл	Органический растворитель	$\log k_1$	$\log k_2$		$\log k_4$	$\log \lambda_N$	Ионная сила водной фазы
Th ⁴⁺	C ₆ H ₆	7,8 ± 0,3	7,7 ± 0,15	6,3 ± 0,1	5,0 ± 0,05	2,59 ± 0,05	0,01
	CHCl ₃	7,7 ± 0,2	7,2 ± 0,15	5,9 ± 0,1	4,95 ± 0,05	2,55 ± 0,05	0,1
	C ₄ H ₉ COCH ₃ (гексон)			8,0 ± 0,15	4,3 ± 0,15	1,5 ± 0,1	0,1
U ⁴⁺	C ₆ H ₆	8,6 ± 0,2	8,4 ± 0,4	6,4 ± 0,3	6,1 ± 0,2	3,62 ± 0,05	0,1
	CHCl ₃					4,0 ± 0,2	0,1
	C ₄ H ₉ COCH ₃					1,6 ± 0,1	0,1
Pu ⁴⁺	C ₆ H ₆	10,5 ± 11,0	9,2 ± 0,5	8,4 ± 0,5	6,0 ± 0,4	2,5 ± 0,2	0,1
	CHCl ₃					2,6 ± 0,3	0,1
	C ₄ H ₉ COCH ₃					1,4 ± 0,1	0,1

* Распределение Pu (IV) между водной фазой и бензолом изучалось также Гарвесом⁵⁷, однако не с целью определения устойчивости образующихся комплексов.

шестивалентного состояния зачастую затрудняет использование других методов.

Значения последовательных констант образования ацетилацетонатов Th^{4+} , U^{4+} , Pu^{4+} и констант распределения незаряженных комплексов λ_N , найденные Рюдбергом и его сотрудниками для различных систем растворителей, приведены в табл. 1¹².

В случае ацетилацетонатов шестивалентного урана распределение металла между фазами не могло быть описано уравнением (37). Как показано Рюдбергом, в этом случае образуются комплексы общего типа $\text{M}(\text{HA})_x(\text{H})_y$. Соответствующей обработкой кривых распределения Рюдбергу удалось вычислить константы равновесия следующих реакций:



Как отмечалось ранее (стр. 240 и др.), в случае, если образующиеся в водной фазе комплексы не содержат в своем составе используемых растворителей, константы устойчивости их будут равны в пределах погрешности эксперимента независимо от того, с использованием какого органического растворителя выполнено исследование. Случай ацетилацетонатов тория полностью подтверждает это (см. табл. 1).

Интересно сравнить данные, полученные при использовании метода распределения, с результатами изучения устойчивости тех же комплексных соединений другими методами, например, потенциометрическим. Изаттом, Фернелиусом и их сотрудниками⁵⁹⁻⁶⁷ выполнено большое исследование комплексов ацетилацетона и других β -дикетонных с различными металлами. Ими, в частности, были определены константы образования ацетилацетонатов тория и урана (VI) в водных растворах. Как можно видеть из сравнения данных Рюдберга^{33, 41} с данными Изатта⁶⁶, оба метода — распределения и потенциометрический — дают близкие результаты. Исключение составляет четвертая константа образования ацетилацетоната тория. В опытах Изатта эта константа рассчитана из данных, полученных при достаточно высоких значениях pH, когда наиболее ощутимым может оказаться влияние гидролиза металло-ионов. Рюдберг, используя данные Хейтанена⁶⁸ по гидролизу ионов тория, определил, что в опытах Изатта гидролизована значительно большая часть ионов тория, чем в опытах по распределению* (у Рюдберга после достижения равновесия между водной и органической фазами концентрация ионов тория в водной фазе была приблизительно в 10^5 раз мень-

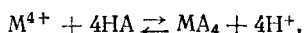
* О механизме гидролиза четырехвалентных тория, урана и других актинидов см., например,⁶⁹⁻⁷²

ше, чем в опытах Изатта). Поэтому можно считать более вероятным значение термодинамической константы $\log k_4 = 5,1$ (Рюдберг уточнил значение $\log k_4$, получив термодинамическое значение последней¹²).

Изатт, Фернелиус и Блок определили термодинамические константы образования ацетилацетонатов уранила UO_2A^+ и UO_2A_2 соответственно равными $10^{7,7}$ и $10^{6,4}$. Применяв необходимые уточнения на коэффициенты активности в 0,1 М растворах NaClO_4 , Рюдберг для аналогичных констант (см. стр. 246) получил значения $\sim 10^{7,1}$ и $\sim 10^{13,6,12}$. Таким образом, если первое значение удовлетворительно согласуется с данными Изатта, то для второй константы наблюдается довольно значительное отклонение. Такое расхождение результатов может быть вызвано тем, что Изатт и сотрудники недостаточно варьировали концентрацию ацетилацетона. Последнее обстоятельство не позволило им, вероятно, обнаружить другие комплексы между UO_2^{2+} и ацетилацетоната — ионами (например, $\text{UO}_2\text{A}_2\text{HA}$ и др., см. стр. 246), чем и была вызвана погрешность в определении соответствующей константы.

На основе полученных результатов по изучению ацетилацетонатных комплексов актинидов методом распределения¹² Рюдберг пришел к выводу, что константы образования четырехвалентных Th, U и Pu возрастают с уменьшением ионного радиуса. Не удалось обнаружить никакой прямой связи между константами распределения незаряженного комплекса между органическим растворителем и водной фазой и константами устойчивости комплексов (или ионным радиусом металло-ионов). Не обнаружено также и простой зависимости между константами распределения реагента HA и соответствующего незаряженного комплекса MA_N для определенного растворителя, что по мнению Рюдберга, заставляет соблюдать известную осторожность при сравнении данных по распределению с данными по устойчивости внутрикомплексных соединений. Однако при исследовании нескольких реагентов одного и того же класса иногда проявляется определенная зависимость между константами распределения реагента и образуемых им комплексных соединений⁷³⁻⁷⁵.

Помимо ацетилацетонатных комплексов изучен ряд комплексных соединений теноилтрифторацетона, широко используемого в практике для выделения, очистки и изучения различных элементов⁷⁶⁻⁸². Гофман и сотрудники⁸², изучая возможности разделения циркония и гафния при помощи различных фторированных β -дикетонных, показали, что в 2 М растворах хлорной кислоты частицы, содержащие Zr (IV) и Hf (IV), в основном являются мономерами, образование которых может быть описано уравнением:



а константа равновесия процесса экстрагирования при постоянной концентрации ионов водорода — уравнением (46):

$$\log K_{\text{равн.}} = \log Q - 4 \log [\text{HA}] \quad (46)$$

где $Q = \frac{[\text{MA}_4]_{\text{орг.}}}{\sum [\text{M}]}$, а $[\text{HA}]$ — активность β -дикетона в органической фазе.

Указанными авторами было установлено, что кривые $\log Q = f(\log [\text{HA}])$ для различных растворителей имеют постоянный наклон, равный 4, и что для случая комплексообразования изовалеронилтрифторацетона с Zr и Hf константы распределения соответствующих соединений в системе n -гексан — H_2O выше таковых в системе бензол — H_2O , в то время как для самого реагента обнаружена обратная зависимость. Уравнение, аналогичное (46), было получено Кеннаном и Сутле⁷⁶ при изучении комплексообразования празеодима с теноилтрифторацетоном. Последние авторы построили график $\log q = f(\text{pH})$ и

вычислили его наклон по методу наименьших квадратов, причем были получены значения 2,96 и 2,93 для различных концентраций реагента (состав комплекса, таким образом PbA_3). В литературе описано получение комплексных соединений 2-фууроилтрифторацетона, бензоилацетона и дибензоилметана с торием, ураном (IV), самарием и другими элементами⁸³⁻⁸⁶, однако, насколько нам известно, их физико-химические характеристики пока еще мало изучены.

С использованием изложенных выше приемов выполнено также большое число работ по изучению комплексообразования актинидов с различными органическими реагентами, имеющими значение в аналитической химии. Так, Дюшсеном изучен процесс комплексообразования тория, лантана, иттрия и урана с трополоном⁸⁷, купфером⁴², 1-нитрозо-2-нафтолом и 2-нитрозо-1-нафтолом⁸⁸ и 5,7-дигалоидными производными оксихинолина⁸⁹. Кроме того, была изучена устойчивость соединений самария, лантана, гафния, стронция и других элементов с некоторыми из перечисленных реагентов⁹⁰⁻⁹². Хёк-Бернстром и Дюшсен исследовали комплексообразование тория, урана (VI) и в некоторых случаях трехвалентного лантана с салициловой, метоксибензойной, коричной N-фенилбензогидраксеновой и другими фенилкарбоксикислотами⁹³⁻⁹⁷. В табл. 2 показаны результаты изучения состава некоторых из перечисленных комплексных соединений в различных системах растворителей.

ТАБЛИЦА 2

Состав комплексных соединений некоторых актинидов, установленный методом распределения

М	Система		Тип комплексов		Ссылка на литературу
	НА	Org	водная фаза	органическая фаза	
Th ⁴⁺	ацетилацетон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_3$	$\text{MA}_n^{(4-n)+}$	MA_N	[33]
Th ⁴⁺	ацетилацетон	гексон	$\text{MA}_n(\text{Org})_s$	MA_N	[33]
U(VI)	ацетилацетон	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$	$\text{MA}_n(\text{OH})_p$	$\text{MA}_N(\text{HA})_r$	[33]
	»	гексон	$\text{MA}_n(\text{HA})_r$		
U ⁴⁺	»	C_6H_6	$\text{MA}_n^{(4-n)+}$	MA_N	[45]
U(VI)	салициловая к-та	гексон	$\text{MA}_n(\text{OH})_p$	$\text{MA}_N(\text{HA})_r$	[94]
Th ⁴⁺	»	гексон	$\text{MA}_n^{(4-n)+}$	$\text{MA}_N(\text{HA})_r$	[93]
U(VI)	метоксибензойная к-та	гексон	$\text{MA}_n(\text{OH})_p$	MA_N	[94]
Th ⁴⁺	»	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_3$	$\text{MA}_n^{(4-n)+}$	MA_N	[93]

На основе полученных результатов Дюшсеном было обсуждено влияние структуры органического реагента на устойчивость его комплексных соединений с металлами⁹⁸, а также разработаны методы разделения и определения некоторых элементов (см. например⁹⁹).

Определенные значения последовательных констант устойчивости различных комплексных соединений дают возможность рассчитать процентное распределение металла между комплексами различного состава и молярную долю последних как функцию концентрации свободного адденда (см. стр. 244). Кривые такого типа приведены в ряде работ^{41, 47}.

Как видно из изложенного выше, при любом методе обработки экспериментальных результатов следует знать функциональную зависимость коэффициента распределения металла от концентрации свободного адденда. Вычисление последней невозможно без предварительного детального исследования реагента в условиях выполнения эксперимента. Если концентрация металло-ионов близка к таковой адденда, то всегда при расчетах следует принимать во внимание уменьшение концентрации адденда за счет комплексообразования. Последнее обстоятельство всегда усложняет расчеты, поэтому значительно удобнее работать при таких соотношениях концентраций реагента и металло-ионов, при которых можно было бы пренебречь уменьшением концентрации адденда при комплексообразовании и считать ее равной исходной. Это вполне возможно при использовании радиоактивных изотопов. При помощи последних распределение металла между фазами можно измерить при чрезвычайно низких концентрациях металло-ионов, что позволяет не только пренебречь количеством связанного в комплексах адденда, но и значительно расширить интервал экспериментальных концентраций с гораздо меньшей опасностью полимеризации или превышения произведений растворимости изучаемых соединений.

Предварительное исследование реагента сводится к определению его констант диссоциации (в подавляющем большинстве случаев по кислотному механизму) и констант распределения между водной фазой и несколькими — по меньшей мере двумя — органическими растворителями при выбранных ионной силе и температуре раствора. Константа диссоциации реагента может быть определена спектрофотометрически, потенциометрически, методом двухфазного титрования и т. д.^{100–109}. Константы распределения реагента в нескольких двухфазных системах (выбирают органические растворители, используемые затем при изучении комплексообразования) определяют при различных, изменяющихся в достаточно широком интервале, концентрациях реагента в слое органического растворителя. В случае, если установлено, что константа распределения реагента практически постоянна при различных концентрациях реагента, можно считать установленным, что в слое органического растворителя не происходит ассоциации молекул реагента, или, иными словами, молекулярный вес реагента одинаков в обеих фазах*. Установление возможной ассоциации молекул реагента в органической фазе можно выполнить также спектрофотометрически^{112, 113}. При отсутствии явлений полимеризации реагента в каждой из фаз концентрация свободного адденда в водном растворе определенной низкой и постоянной силы вычисляется по уравнению (47):

$$pA = pK_{\text{дисс. НА}} + \log [H^+] - \log [НА]_{\text{орг.}} + \\ + \log (K_{\text{распр. НА}^+} + K_{\text{дисс. НА}} [H^+]^{-1}) \quad (47)$$

где $pA = -\log[A]$, $pK_{\text{дисс. НА}}$ и $K_{\text{распр. НА}}$ — соответственно обратный логарифм константы диссоциации и константа распределения реагента при выбранных ионной силе и температуре раствора; $[НА]_{\text{орг.}}^0$ — концентрация реагента в исходном растворе (в используемом органическом растворителе) и $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в условиях равновесия. В случае, если объемы фаз различны, в уравнение (47) вводят соответствующие поправочные коэффициенты. При использовании таких растворителей как C_6H_6 , $CHCl_3$ и некоторых других, изменение объемов фаз при продолжительном встряхивании незначительно и им пренебрегают (^{33, 44} и др.).

* О приемах изучения равновесий ассоциации молекул органических веществ в органических растворителях методом распределения см., например, ^{110, 111}.

В некоторых случаях, при вычислении концентрации адденда в водной фазе следует учитывать явления кето-энольной таутомерии. Например, известно, что в водных растворах β -дикетоны существуют в двух формах — кето-форме и в энольной форме. Последняя диссоциирует с отщеплением иона водорода, и образующийся анион способен присоединяться к различным металло-ионам с образованием внутрикомплексного соединения. Исследованию кето-энольной таутомерии β -дикетонов посвящены работы многих исследователей^{114–117}. Рюдберг¹⁰⁰ определил константу кето-энольной таутомерии ацетилацетона и константы распределения кето- и энольной форм последнего в системе бензол — вода. (Константа распределения ацетилацетона между бензолом и водой по Рюдбергу равна $5,95 \pm 0,05$ в интервале pH 1–7). Обычно определяемая константа кислотной диссоциации ацетилацетона и других β -дикетонов (уравнение (1) стр. 234) будет содержать некоторую погрешность, если считать концентрацию энольной формы равной общей концентрации реагента. Однако эта погрешность зачастую незначительна. Как пишут Кальвин и Вильсон¹¹⁸, «записанная таким образом $K_{\text{дисс}}$ (см. стр. 234) представляет собой характеристику кислотной силы энольной формы как таковой. Эта величина, однако, не совсем та константа, которую мы измеряем и называем константой диссоциации. Измеренное значение представляет кажущуюся константу диссоциации и включает константу кето-энольной таутомерии следующим образом:

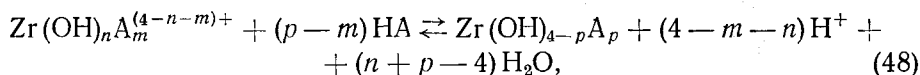
$$K_{\text{энол.}} = K_{\text{кажущ.}} \cdot (1 + K_1),$$

где $K_1 = [\text{кетон A}]/[\text{энола}]$. Ясно, что для ароматических соединений $K_1 \approx 0$, так что $K_{\text{энол.}} \approx K_{\text{кажущ.}} = K_{\text{дисс.}}$. Для алифатических соединений K_1 будет иметь заметное значение. Поправка на K_1 вряд ли заметно изменит результаты в случае ацетилацетона и подобных реагентов, поэтому многие авторы в своих расчетах используют значения констант диссоциации β -дикетонов без введения поправки на K_1 . Константа кислотной диссоциации ацетилацетона была определена также Эйденовым¹¹⁹, а распределение реагента между HSCl_3 и водными растворами хлорной кислоты было изучено Салвиным¹²⁰. Последний нашел, что константа распределения ацетилацетона в этой системе уменьшается от 23,7 до 10,2 при возрастании концентрации HClO_4 от 0 до 1,94 М. В системе вода — CCl_4 константа распределения уменьшается от 3,3 до 1,4. В общем результаты, полученные Салвиным удовлетворительно согласуются с данными Рюдберга¹⁰⁶.

Метод распределения успешно используется при исследовании реакций гидролиза и полимеризации, протекающих в водных растворах металло-ионов. Здесь в первую очередь, возможно, следует отметить изучение химии водных растворов циркония. Большие трудности, вызываемые чрезвычайной легкостью гидролиза этого элемента, делают понятным то обстоятельство, что вплоть до последнего времени фактически не было известно ничего определенного о состоянии Zr (IV) в водных растворах. Получаемые ранее результаты указывали на образование многоядерных частиц¹²¹, однако состав последних нельзя было считать достоверно установленным. В последние годы Конником, Рисом и другими авторами^{121–128} выполнен ряд исследований, посвященных установлению состава и в некоторых случаях устойчивости Zr-содержащих частиц, образующихся в растворах хлорной и других кислот. Специфика изучаемого элемента заставила указанных авторов уделить комплексам смешанного типа $\text{MA}_n(\text{OH})_n$ более пристальное внимание, чем это было к тому времени сделано другими исследователями^(10, 14 и др.). Изучая распределение Zr (IV) между водным раствором хлорной кислоты и бензолом в присутствии теноилтрифторацетона, Конник, Циллен и другие авторы попытались установить состав экстрагируемых

комплексных соединений и цирконий-содержащих частиц, находящихся в водной фазе, а также определить характеристики процесса комплексообразования Zr (IV) с большинством наиболее часто встречающихся анионов. Обычные методы исследования состава комплексных частиц в растворах (потенциометрический, спектрофотометрический, измерение растворимости, определение точки замерзания и т. п.), по мнению указанных выше авторов, не могли обеспечить получения надежных результатов вследствие большой тенденции Zr (IV) к гидролизу даже в весьма кислых растворах. Поэтому ими был выбран метод, состоящий в изучении равновесий распределения циркония между исследуемой водной фазой и органическим растворителем, содержащим комплексообразующий реагент.

Цирконий в незначительной степени связывается в комплекс с теноилтрифторацетоном в водной фазе, но образующееся внутрикомплексное соединение легко растворяется в органическом растворителе (бензол, хлороформ и др.) и находится в равновесии со всеми частицами, существующими в водной фазе. Таким образом, всякое изменение процесса комплексообразования в водном растворе должно количественно отразиться на переходе металла в слой органического растворителя. Конник и Мак-Вей¹²⁴ с целью установления состава экстрагируемого комплекса прежде всего изучили зависимость коэффициента распределения металла от концентрации теноилтрифторацетона при постоянной концентрации ионов водорода в водной фазе. Используя растворитель с низкой диэлектрической постоянной (бензол) и считая, что в слой органического растворителя переходят только нейтральные, лишенные заряда частицы (аналогично тому, как это позднее было сделано Рюдбергом³¹⁻³³ и другими скандинавскими исследователями), Конник с сотрудниками рассмотрели процесс, описываемый уравнением (48).



(A — теноилтрифторацетонат-ион), константа равновесия которого

$$K_{\text{равн. } m,n,p} = \frac{[\text{Zr}(\text{OH})_{4-p} \text{A}_p] [\text{H}^+]^{4-m-n} [\text{H}_2\text{O}]^{n+p-4}}{[\text{Zr}(\text{OH})_n \text{A}_m^{(4-n-m)+}] [\text{HA}]^{p-m}}. \quad (49)$$

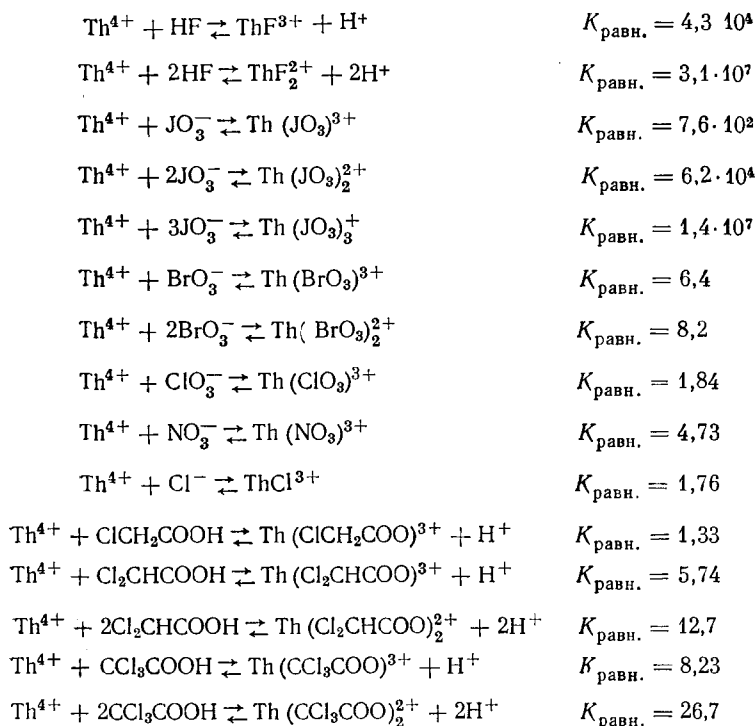
При помощи (49) путем некоторых преобразований можно получить уравнение (50), устанавливающее связь коэффициента распределения с концентрацией реагента и другими параметрами системы:

$$\frac{\partial \ln q}{\partial \ln [\text{HA}]} = -4f_0 - 3f_1 - 2f_2 - f_3 + 4f'_0 + 3f'_1 + 2f'_2 + f'_3 \quad (50)$$

где f_n — доля общей концентрации металла, приходящаяся на комплексы с определенным количеством аддендов (теноилтрифторацетонат-или гидроксил-ионы). Измеряя наклон кривой, даваемой в координатах $\log q - \log [\text{HA}]$ можно отыскать число аддендов, связанных с Zr (IV) в экстрагируемом комплексе и во всех комплексах, находящихся в водной фазе. При помощи метода распределения Конником и другими исследователями установлена степень полимеризации в зависимости от специфических условий системы (концентрации металл-ионов, кислотности раствора и т. д.) и вычислены константы равновесия последовательных процессов полимеризации. Результаты, полученные при исследовании аналогичных систем другими методами (спектрофотометрическим, хроматографическим и др.)¹²⁹⁻¹³², в основном согласуются с результатами, полученными при помощи метода распределения. Некоторые расхождения (например, в степени полимеризации или существо-

вании негидролизованного иона Zr^{4+}) вызваны, возможно, различием условий эксперимента (ионная сила раствора, различие индивидуальных свойств минеральных кислот и т. п.).

Следует отметить, что в работах Конника и его сотрудников установлена возможность применения метода распределения для определения состава и устойчивости комплексов, не экстрагирующихся растворителями с низкой диэлектрической постоянной. Эта задача решается добавлением вторичного адденда (HSO_4^- , F^- и некоторые другие анионы) в двухфазную систему, содержащую воду, органический растворитель, металло-ионы и органический реагент, дающий при диссоциации первичные адденды, комплекс которых с металлом легко извлекается используемым органическим растворителем. Установленная зависимость коэффициента распределения металла от концентрации вторичного адденда и полученные при этом результаты позволяют судить о составе комплексных частиц в водном растворе, а в некоторых случаях дают возможность провести количественный расчет характеристик процесса комплексообразования металло-ионов с рассматриваемым вторичным аддендом. Этот прием (введение вторичного адденда) существенно расширяет возможности метода распределения и позволяет считать что метод распределения во многих случаях может оказаться очень действенным при исследовании различных систем, включающих как экстрагируемые, так и неэкстрагируемые комплексные соединения. Таким путем изучено комплексообразование Th (IV) с йодат-ионами¹³³, анионами различных одноосновных кислот (HCl , HF , HNO_3 , HCl_3 , $HBrO_3$, $ClCH_2COOH$, $HCOOH$) и другими аддендами¹³⁴⁻¹³⁶. Дей и Стоутон¹³⁵ с использованием указанного метода показали существование в водной фазе двойных комплексов типа $Th(NO_3)F_2^{2+}$, $Th(NO_3)F_3^{+}$ и вычислили константы равновесия следующих реакций (ионная сила $\mu=0,5$):



Россотти и Россотти¹³⁷ исследовали реакцию гидролиза In^{3+} . Ими были установлены гидроксо-комплексы $In(OH)_2^{+}$, $In(OH)^{2+}$ и вычислены константы образования последних. Полученные результаты хорошо со-

гласуются с данными Бидермана по потенциометрическому исследованию аналогичной системы * ¹³⁸.

Аллен ¹⁴¹ путем описанного приема введения вторичного адденда изучил сульфатные комплексы UO_2^{2+} , а Бетс и Лейх ¹⁴² этот же прием использовали для изучения комплексообразования между $\text{U}(\text{IV})$ и HSO_4^- . Последними авторами обнаружены комплексы $\text{U}(\text{SO}_4)^{2+}$ и $\text{U}(\text{SO}_4)_2$, константы образования которых, соответственно, 338 и 0,74 **.

Конник, Рис и их сотрудники исследовали только один объект — соединения циркония. Развитие теории метода распределения на более широкой основе было проведено в последние годы группой английских исследователей во главе с Эрвингом. В серии работ Эрвинга, Вильямса, Россотти и других исследователей в общей форме рассмотрены закономерности распределения металла между органической и водной фазами и показано приложение полученных авторами результатов к исследованию ряда систем ^{137, 144–153}. Рассмотрение случая неидеальных систем, сделанное Эрвингом и его сотрудниками, делает предложенные ими способы интерпретации результатов в некоторой степени более общими, чем это описано Рюдбергом и другими авторами. Ниже кратко рассматриваются основные теоретические рассуждения Эрвинга и его сотрудников.

Как уже отмечалось, Эрвингом рассмотрены случаи идеальных и неидеальных систем. Под первыми понимаются системы, в которых при широко изменяющихся экспериментальных условиях не происходит никаких изменений свойств обоих растворителей, а также степень сольватации (молекулами воды или органического растворителя) любых частиц в каждой из фаз неизменна. Иными словами, в идеальных системах средние количества молекул воды и органического растворителя, приходящиеся на каждую частицу, а также константы устойчивости и коэффициенты распределения постоянны. В неидеальных системах изменение одной или нескольких переменных (концентрации ионов водорода, концентрации металло-ионов, реагента или адденда) вызывают изменения в составе обеих фаз (изменяется взаимная смешиваемость растворителей). Следствием этих изменений являются непостоянство коэффициентов распределения, констант устойчивости и т. п.

Все типы экстрагируемых соединений Эрвинг ¹⁴⁴ подразделяет на следующие основные четыре класса: 1) ковалентные соединения типа SO_2 , Cl_2 , OsO_4 и др.; 2) внутрикомплексные соединения металлов с органическими реагентами (дитизон, ацетилацетон, диметилдиоксим и др.); 3) минеральные кислоты, их соли и ацидо-комплексы (например, HFeCl_4 и т. п.); 4) некоторые соли, включающие объемистые анионы или катионы (например, соединение три-1-10-фенантролината $\text{Fe}(\text{II})$ с алкилсульфонатами и т. п.) ^{154, 155}. Экстрагирование соединений первого типа легко объясняется на основе представлений Нернста ⁶. Интерпретация результатов экстрагирования соединений четвертого типа в основном близка к таковой для случая внутрикомплексных соединений. Наибольшие различия в поведении при распределении в двухфазных системах наблюдаются для соединений второго и третьего типов, т. е. внутрикомплексных соединений и комплексов с неорганическими аддендами.

В случае внутрикомплексных соединений достаточно прочный мономерный несольватированный комплекс MA_n образуется при такой низкой концентрации адденда A^- , что свойства водной фазы как растворителя практически остаются неизменными. Весьма мало растворимые в воде, внутрикомплексные соединения в то же время, как прави-

* О гидролизе In^{3+} в водных растворах можно посмотреть также ^{139, 140} и др.

** О комплексообразовании между $\text{U}(\text{VI})$ и SO_4^{2-} см., например ¹⁴³.

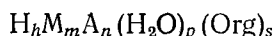
ло, хорошо растворимы в неполярных органических растворителях (бензол, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.). Органический реагент НА, анион которого является аддендом в MA_n , также хорошо растворяется в тех же органических растворителях. Добавление к водной фазе посторонних ионов и происходящее при этом изменение состава последней не влияет на состав экстрагируемой частицы (как правило, нейтральной), а отсутствие гидратации экстрагируемых комплексов исключает изменение состава органической фазы. Таким образом, взаимная смешиваемость двух фаз практически неизменна даже при изменении концентрации НА и A^- в широком интервале с целью получения более удобных для измерения коэффициентов распределения. В таком случае константы устойчивости комплексных частиц в водном растворе, а также и константы распределения экстрагируемых частиц будут постоянны при сохранении постоянной ионной силы водной фазы, и их значения можно получить при постановке достаточного числа опытов. Иными словами, система «идеальна», и при использовании различных растворителей кривые $\log q = f(pA)$ будут параллельны друг другу (см. стр. 240). Параллельные кривые не будут получаться при различной сольватации в разных органических растворителях.

В случае экстрагирования соединений третьего типа в слой органического растворителя могут переходить сильно гидратированные частицы, что вызывает значительные изменения в составе каждой из фаз. К тому же, могут извлекаться сразу две или более комплексных частицы вместо одной, экстрагируемой при исследовании соединений второго класса. Подобное резкое изменение состава фаз может привести к изменению значений констант устойчивости и распределения, или вызывать отклонение поведения системы от идеального. В некоторых случаях подобного осложнения можно избежать соответствующим подбором органического растворителя или иных компонентов системы^{146, 147}. Сохранение постоянной ионной силы в органической фазе значительно уменьшило бы подобные осложнения, однако пока такой контроль ионной силы в органическом растворителе вряд ли возможен при изучении распределения ацидо-комплексов и неорганических солей в двухфазных системах. Экстрагирование незаряженного внутрикомплексного соединения, к тому же при незначительной общей концентрации, не может вызвать сколько-нибудь заметного изменения коэффициентов активности в каждой из фаз. Добавление нейтральной соли к водному раствору для сохранения постоянной ионной силы при экстрагировании соединений третьего типа может резко изменить поведение системы, что также отличает системы третьего и второго типов друг от друга. Помимо этого, при экстрагировании внутрикомплексных соединений коэффициент распределения зачастую не зависит от концентрации металлоионов (в определенном интервале последней), в случае ацидо-комплексов он может возрастать, убывать или сохраняться постоянным в зависимости от типа экстрагируемых частиц.

Перечисленные выше осложнения, возникающие в случае экстрагирования неорганических солей и ацидо-комплексов, были учтены Эрвингом и его сотрудниками, разработавшими общий метод интерпретации данных по распределению. Их рассмотрение процессов комплексообразования с использованием экстрагирования основано на сочетании концепции ступенчатого механизма комплексообразования Бьеррума¹⁵⁶ с законом распределения Нернста⁶. Эрвингом первоначально были рассмотрены равновесия между простыми ионами и всеми комплексными частицами в системе, включающей два несмешивающихся растворителя. Такие равновесия количественно описываются последовательными константами образования, определяющими относительные концентрации различных комплексных частиц в водных растворах, и серий констант распределения таких комплексов в рассматриваемой двухфазной системе. Эрвингом и его сотрудниками не рассматривалась возможность сту-

пенчатого равновесия между экстрагируемыми комплексами в органической фазе, поскольку при помощи данных по распределению невозможно установить, перешла ли определенная, найденная в органическом слое, комплексная частица из водной фазы или такая частица образовалась уже в органической фазе из компонентов, находящихся в равновесии распределения с аналогичными компонентами в водном растворе.

Считая, что в водной фазе, насыщенной органическим растворителем (Org) и содержащей металло-ионы M , ионы водорода H^+ и адденда A^- , концентрация кислоты и аниона A^- такова, что гидролизом какого бы то ни было катиона можно пренебречь, все комплексы типа MA_n , ацидокомплексы H_hMA_n , многоядерные частицы M_2A_6 , $H_2M_3A_{12}$ и т. п., находящиеся в равновесии друг с другом, можно представить в виде комплекса общего типа (IV).



Концентрация комплексов типа (IV) определяется их константами устойчивости κ (51):

$$\kappa_{h,m,n,p,s} = \frac{[H_hM_mA_n(H_2O)_p(Org)_s]}{[H]^h [M]^m [A]^n [H_2O]^p [Org]^s}, \quad (51)$$

а распределение в двухфазной системе — константой распределения

$$\gamma_{h,m,n,p,s} = \frac{[H_hM_mA_n(H_2O)_p(Org)_s]_{\text{орг.}}}{[H_hM_mA_n(H_2O)_p(Org)_s]_{\text{водн.}}}, \quad (52)$$

Коэффициент распределения металла между фазами, численно равный отношению суммарных концентраций любых форм металлосодержащих частиц в органической и водной фазах, можно представить в следующем виде:

$$q = \frac{\sum m [H_hM_mA_n(H_2O)_p(Org)_s]_{\text{орг.}}}{\sum m [H_hM_mA_n(H_2O)_p(Org)_s]_{\text{водн.}}} = \frac{\sum \kappa_{h,m,n,p,s} \cdot \kappa_{h,m,n,p,s} \cdot m [H]^h [M]^m [A]^n [H_2O]^p [Org]^s}{\sum \kappa_{h,m,n,p,s} \cdot m \cdot [H]^h [M]^m [A]^n [H_2O]^p [Org]^s}. \quad (53)$$

Уравнение (53) отличается от (20) тем, что в числителе первого стоит константа распределения любой распределяющейся частицы вместо константы распределения незаряженного комплекса $\lambda_{m,x,mN,s}$ в уравнении (20). Средний состав комплексных частиц в органической и водной фазах может быть неодинаков. Используя понятие о среднем числе атомов металла, приходящемся на одну комплексную частицу в органической фазе \bar{E} и в водном растворе $\bar{\epsilon}$, а также применяя подобные представления о среднем числе ионов водорода, адденда, молекул воды и органического растворителя, приходящимся на один атом металла, Эрвинг представил выражение для q в виде:

$$q = \frac{\bar{\theta} \bar{E} \bar{B} [H]^{\bar{E} \bar{H}} [M]^{\bar{E}} [A]^{\bar{E} \bar{N}} [H_2O]^{\bar{E} \bar{P}} [Org]^{\bar{E} \bar{S}}}{\bar{\epsilon} \bar{\kappa} [H]^{\bar{\epsilon} \bar{h}} [M]^{\bar{\epsilon}} [A]^{\bar{\epsilon} \bar{n}} [H_2O]^{\bar{\epsilon} \bar{p}} [Org]^{\bar{\epsilon} \bar{s}}}, \quad (53a)$$

где \bar{H} , \bar{h} — средние числа ионов водорода; \bar{N} , \bar{n} — средние числа аддендов; \bar{P} , \bar{p} — средние числа молекул воды и \bar{S} , \bar{s} — средние числа молекул органического растворителя, приходящиеся на один атом металла в усредненной комплексной частице в органической и водной фазах; соответственно $\bar{\theta}$ и \bar{B} — константа распределения и константа устойчивости усредненной комплексной частицы в органической фазе, а $\bar{\kappa}$ — константа устойчивости усредненной комплексной частицы в водной фазе. Логарифмируя (53a) легко

получить выражение (53б)

$$\log q = \log \left(\frac{\bar{\theta}\bar{B}}{\bar{z}} \right) + \log \left(\frac{\bar{E}}{\bar{\epsilon}} \right) + (\bar{E}\bar{H} - \bar{\epsilon}\bar{h}) \log [H] + (\bar{E} - \bar{\epsilon}) \log [M] + \\ + (\bar{E}\bar{N} - \bar{\epsilon}\bar{n}) \log [A] + (\bar{E}\bar{P} - \bar{\epsilon}\bar{p}) \log [H_2O] + (\bar{E}\bar{S} - \bar{\epsilon}\bar{s}) \log [Org] \quad (53б)$$

В случае идеальных систем константы устойчивости усредненных частиц в органической и водной фазах, \bar{B} и \bar{z} , константа распределения усредненной частицы в органической фазе $\bar{\theta}$, а также индексы \bar{P} , \bar{p} , \bar{S} и \bar{s} будут постоянны. Учитывая, что при постоянной ионной силе водной фазы взаимная растворимость каждого из растворителей в другой фазе постоянна, выражение (53б) можно записать в виде (54):

$$\log q = \Psi + \log \left(\frac{\bar{E}}{\bar{\epsilon}} \right) + (\bar{E}\bar{H} - \bar{\epsilon}\bar{h}) \log [H] + \\ + (\bar{E} - \bar{\epsilon}) \log [M] + (\bar{E}\bar{N} - \bar{\epsilon}\bar{n}) \log [A], \quad (54)$$

где Ψ — константа, независимая от $[M]$, $[H]$ и $[A]$. При помощи (54) можно сделать определенные выводы о составе различных частиц, существующих в органической и водной фазах, а также — при достаточном числе проведенных измерений — можно рассчитать значения входящих в него констант.

Для установления среднего числа атомов металла, приходящегося на одну усредненную комплексную частицу, так называемый «фактор полимеризации»¹⁴⁴, уравнение (54) дифференцируют по концентрации металло-ионов при постоянных концентрациях адденда и ионов водорода. Легко показать, что

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [M]} \right)_{[H], [A]} = (\bar{E} - \bar{\epsilon}) \quad (55)$$

Таким образом, если установлено, что значение частной производной (55) равно нулю, степень полимеризации металлосодержащих частиц одинакова в каждой из фаз. В предельном случае, когда концентрация $[M]$ стремится к нулю, значения \bar{E} и $\bar{\epsilon}$ стремятся к единице, т. е. при очень низких концентрациях металло-ионов образуются только мономерные комплексы в органической и водной фазах. Это установлено для большинства металлов, за исключением, может быть, лишь только весьма легко гидролизующихся элементов. Очевидно далее, если значение $\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [M]} \right)_{[H], [A]} > 0$, степень полимеризации в органической фазе выше степени полимеризации в водной, и, наоборот, если значение той же производной меньше нуля. При помощи (55) можно получить сведения об относительной полимеризации частиц в каждой из фаз, но как уже отмечалось выше, нельзя судить о природе частиц, подвергающихся такой полимеризации в органической фазе. Исследование зависимостей типа (55) выполнено, в частности, Конником и Рисом при изучении степени полимеризации циркония в водных растворах¹²⁵. Все случаи, предусматриваемые уравнением (55), описаны в литературе. Так, случай $\bar{E} = \bar{\epsilon}$ практически осуществляется при экстрагировании внутрикомплексных соединений (³¹⁻³³ и др.), случаи ассоциации экстрагируемых частиц в органической фазе установлены при изучении экстрагирования галонидных комплексов железа, золота и других элементов^{157, 158}. Образование димеров в водной фазе ($\bar{\epsilon} > \bar{E}$) обнаружено Эрвингом и Россотти при экстрагировании In^{3+} из растворов бромистоводородной кислоты¹⁴⁷.

О различии в среднем количестве аддендов, приходящихся на каждый атом металла-комплексобразователя в усредненных частицах в

каждой из фаз, можно судить по значению частной производной коэффициента распределения по концентрации адденда при $[M]=\text{const}$ и $[H]=\text{const}$

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [A]} \right)_{[H],[M]} = \bar{E}\bar{N} - \bar{\epsilon}\bar{n} \quad (56)$$

Сказанное об уравнении (55) применимо и к (56). Значение полученной производной указывает на одинаковое или различное среднее число аддендов в каждой усредненной частице в органической и водной фазах. В случае образования моноядерных комплексных частиц $\bar{E}=\bar{\epsilon}=1$ и (56) можно записать в виде (57);

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [A]} \right)_{[H],[M]} = \bar{N} - \bar{n} \quad (57)$$

Если установлено, что в слой органического растворителя переходит единственный нейтральный комплекс (такой случай, как правило, реализуется при экстрагировании внутрикомплексных соединений неполярными растворителями), то уравнение (57) можно использовать для отыскания всех констант устойчивости комплексных соединений, образующихся в водной фазе. Такое уравнение было выведено Рюдбергом для частного случая распределения ацетилацетонатов тория между бензолом и водной фазой⁴¹. В последней системе было установлено образование соединений ThA_n^{4-n+} , причем экстрагируемый комплекс имел $\bar{N}=4$ (стр. 244). Таким образом было получено уравнение (58):

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log \left(\frac{1}{[A]} \right)} \right) = - \frac{\partial \log q}{\partial p A} = 4 - \bar{n} \text{ или} \\ \bar{n} = 4 + \frac{\partial \log q}{\partial p A} \quad (58)$$

О способе отыскивания последовательных констант устойчивости при помощи уравнения (58) кратко было сказано ранее (стр. 244).

Относительная степень ассоциации ионов водорода с металлсодержащими частицами в каждой из фаз может быть определена дифференцированием уравнения (54) по концентрации ионов водорода при постоянных концентрациях металло-ионов и адденда:

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [H]} \right)_{[M],[A]} = (\bar{E}\bar{H} - \bar{\epsilon}\bar{h}) \quad (59)$$

Если в органический слой переходят частицы MA_n , не являющиеся ацидо-комплексами, то для случая моноядерных комплексов значение производной (59) равно нулю при условии, что в водном растворе не образуется ацидо-комплексов, т. е. $\bar{h}=0$. Положительное значение той же производной указывает на экстрагирование ацидо-комплексов. Если

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [H]} \right)_{[M],[A]} < 0,$$

это говорит о том, что в слой органического растворителя переходят частицы, лишенные атомов водорода, а в водном растворе присутствуют ацидо-комплексы, константы распределения которых или очень незначительны, или равны нулю. При экстрагировании внутрикомплексных соединений, аддендами в которых являются анионы слабых кислот HA , в водной фазе, как правило, образуются моноядерные комплексы MA_n , у которых $\bar{E}=\bar{\epsilon}=1$ и $\bar{H}=\bar{h}=0$. Используя общеизвестные уравнения констант диссоциации и распределения

НА в данной системе и подставляя выражение для $[A]$ в уравнение (54), можно получить (60):

$$\log q = \Psi + (\bar{N} - \bar{n})(\log [HA]_{\text{орг.}} + \text{pH} - \log K_{\text{дисс. НА}} \cdot K_{\text{распр. НА}}). \quad (60)$$

Таким образом, по значению наклона кривых $\log q = f(\text{pH})$ при $[HA]_{\text{орг.}} = \text{const}$ или $\log q = f([HA]_{\text{орг.}})$ при $\text{pH} = \text{const}$ можно получить значение $\bar{N} - \bar{n}$. В предельном случае получаются уравнения, ранее выведенные Кольтофом¹⁰ и Эрвингом¹¹:

$$\log q = \Psi' + \bar{N}(\log [HA]_{\text{орг.}} + \text{pH}), \quad (61)$$

где в константу Ψ' объединены Ψ (60) и остальные постоянные. Как видно из (61), наклон кривой $\log q = f(\text{pH})$ при $[HA]_{\text{орг.}} = \text{const}$ в предельном случае дает значение \bar{N} , т. е. среднего числа аддендов, приходящихся на атом металла. Для случая мооядерных комплексов \bar{N} определяет состав экстрагируемого комплекса ($\bar{H} = \bar{h} = 0$). В некоторых системах таким путем удалось установить состав экстрагируемых частиц^{76, 90, 124, 159}. Иногда в силу ряда причин (различные соотношения констант устойчивости и распределения¹⁴⁴) получается значение $\bar{N} - \bar{n}$ (24, 41–43, 91 и др.). Частные случаи определения состава комплексных соединений таким путем будут отмечены ниже. В некоторых случаях для установления состава комплексных частиц в каждой из фаз приходится рассматривать не одну производную, а две и притом в сочетании с дополнительными сведениями, полученными независимым путем. Если кислота НА является очень сильной (минеральные кислоты типа HCl, HBr и т. п.) и если ионы H^+ и A^- в водном растворе получаются только за счет ее диссоциации, то при условии $[M] \ll [HA]_{\text{общ.}}$ справедливо равенство концентраций $[H] = [A] = [HA]_{\text{общ.}}$. Подставляя эти значения в (54) и дифференцируя его, для мооядерных комплексов можно получить уравнение (62):

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [HA]_{\text{общ.}}} \right)_{[M]} = \bar{E}(\bar{H} + \bar{N}) - \bar{\varepsilon}(\bar{h} + \bar{n}) = (\bar{H} - \bar{h}) + (\bar{N} - \bar{n}) \quad (62)$$

Значение производной (62) в сочетании с таковыми производных

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [H]} \right)_{[M], [A]} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [A]} \right)_{[M], [H]}$$

может дать ценные сведения о составе экстрагируемых комплексов. Например, если в органическую фазу переходит комплекс MA_3 , то значения производных

$$\left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [HA]_{\text{общ.}}} \right)_{[M]} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [A]} \right)_{[M], [H]}$$

равны $(3 - \bar{n})$. В то же время, если в органической фазе находится ацидо-комплекс HMA_4 , сильно диссоциирующий в водном растворе на H^+ и MA_4^- , то значения тех же производных будут уже не $(3 - \bar{n})$, а соответственно $(5 - \bar{n})$ и $(4 - \bar{n})$, поскольку для этого случая $\bar{H} = 1$, $\bar{h} = 0$, $\bar{N} = 4$. Если ацидо-комплекс заметно ассоциирует в водной фазе или же заметно диссоциирует в органической, то положение значительно осложняется и могут потребоваться независимые определения \bar{n} или измерения электропроводности органического слоя¹⁴⁴.

Если установлено, что экстрагируется комплекс типа MA_n , то концентрацию последнего в водной фазе легко отыскать, зная степень его образования, общую концентрацию металла и концентрацию свободного аддента $[A]$:

$$\frac{[MA_n]}{[M]_{\text{общ.}}} = \alpha_n = \frac{x_n [A]^n}{\sum_{n=0}^n x_n [A]^n}. \quad (63)$$

Коэффициент распределения металла в таком случае выражается уравнением (64):

$$q = \frac{[MA_n]_{\text{орг.}}}{\sum [M]_{\text{водн.}}} = \gamma_n \alpha_n = \frac{\gamma_n \cdot x_n \cdot [A]^n}{\sum_0 x_n [A]^n} \quad (64)$$

Аналогичное уравнение было получено Рюдбергом (см. стр. 242), а также другими исследователями при экстрагировании многих внутрикомплексных соединений (например, при исследовании распределения тория в двухфазных системах в присутствии ацетилаcetона, оксина, купферрона и т. п.). Уравнение (64) устанавливает общую связь между коэффициентом распределения металла, константой распределения экстрагируемого моноядерного комплекса и константами устойчивости различных комплексных соединений в водной фазе.

Если наряду с комплексом MA_n в распределении участвует ацидо-комплекс HMA_{n+1} , то в уравнение связи коэффициента распределения с параметрами системы будет введен новый член:

$$q = \alpha_n \cdot \gamma_n + x_{n+1} \cdot \gamma_{\text{ацид.}} \cdot x'_{\text{ацид.}} \cdot [H], \quad (65)$$

где $\gamma_{\text{ацид.}}$ — константа распределения HMA_{n+1} , $x'_{\text{ацид.}}$ — константа диссоциации последнего $x'_{\text{ацид.}} = \frac{[HMA_{n+1}]}{[H][MA_{n+1}]}$. Концентрация HMA_{n+1} в органической

фазе, очевидно, равна $\gamma_{\text{ацид.}} \cdot x'_{\text{ацид.}} \cdot [H][MA_{n+1}]$. В случае, если в распределении участвует несколько комплексных частиц, уравнение связи можно представить в общем виде (66):

$$q = \sum_0^n \alpha_i \gamma_i + \alpha_{n+1} \gamma_{\text{ацид.}} \cdot x'_{\text{ацид.}} [H] \quad (66)$$

При помощи уравнений (64) — (66) при достаточном числе поставленных опытов можно рассчитать все входящие в эти уравнения константы (распределения, устойчивости и т. п.). С другой стороны, если известны значения констант устойчивости и распределения, можно вычислить долю каждого комплекса, как функцию концентрации свободного адденда $[A]$. Более сложные уравнения получаются, если в распределении принимают участие соли щелочных металлов кислот типа HMA_{n+1} ¹⁴⁴, однако соответствующей модификацией выражений, подобных (65), (66), можно получить удобные для расчета зависимости. С целью упрощения уравнений такого рода следует учитывать, какая из комплексных частиц доминирует в одной из фаз и можно ли пренебречь концентрацией этой частицы в другой фазе.

С использованием изложенных выше приемов исследовано значительное число комплексных соединений металло-ионов с неорганическими аддендами. Довольно подробно изучались галоидные комплексы и среди последних, возможно, наибольшее внимание привлекали галоидные комплексы трехвалентного железа. Экстрагирование $Fe(III)$ из солянокислых растворов при помощи эфира известно очень давно^{160–164}, однако состав соединений, образующихся в водной фазе, а также распределяющихся между фазами, не говоря уже об устойчивости таких соединений, не были известны в течение долгого времени. В отдельных работах отмечалась зависимость коэффициента распределения от компонентов системы^{165, 166}, и в последующие годы многие исследователи при помощи разнообразных методов изучали комплексообразование $Fe(III)$ с хлор-ионами, состав экстрагируемого соединения и комплексных частиц, образующихся в водной фазе^{145, 157, 158, 167–176}. Однако сопоставление результатов работ по изучению галоидных комплексов же-

леза, распределяющихся между водной и органической фазами (или существующих в одной из них), вряд ли позволяет считать окончательно решенным вопрос о составе или устойчивости указанных комплексов.

Из других галоидных комплексов изучены хлоридные комплексы галлия^{174, 179–181}, марганца¹⁸⁰, мышьяка^{182–184}, таллия^{152, 174, 185} и индия^{150–152, 186, 187}, бромидные и йодидные комплексы таллия¹⁵², галлия¹⁵², индия^{150–152} и других элементов¹⁸⁸. В некоторых случаях данные, полученные при использовании метода распределения, можно сравнить с результатами иных методов физико-химического анализа (например, хроматографического¹⁸⁹ или кондуктометрического¹⁹⁰).

Эрвингом и его сотрудниками^{148–152} подробно изучены процессы комплексообразования в системах In^{3+} — галоидоводородная кислота — органический растворитель — водная фаза. С использованием выведенных ранее уравнений¹⁴⁴, описывающих процесс экстрагирования комплексов такого типа в общей форме, им удалось показать, что при концентрации $\text{In}^{3+} < 10^{-5} \text{ M}$ в водной фазе в присутствии Br^- -ионов образуются только мооядерные комплексы * InBr_2^{2+} , InBr_3^+ , InBr_4^- , HInBr_4 . При больших концентрациях In^{3+} возможно образование многоядерных комплексов. Эрвинг и Россотти установили, что при следовых концентрациях In^{3+} в условиях $1,0 \text{ M} [\text{Br}^-] \geq 0,2 \text{ M}$ ($\text{pH} \geq 3$) каждый ион In^{3+} связывает в среднем 1,6 иона Br^- , но не присоединяет H^+ или OH^- . Из растворов с низкой концентрацией H^+ ($\sim 10^{-3} \text{ г-ион/л}$) в слой органического растворителя переходят InBr_3 и MInBr_4 (M — щелочной металл). При более высокой кислотности ($[\text{H}^+] > 0,1 \text{ г-ион/л}$) преимущественно извлекается ацидо-комплекс HInBr_4 и в меньшей степени InBr_3 . Исследуя процесс экстрагирования In^{3+} из водных растворов HBr при помощи изобутилметилкетона и этилового эфира при $[\text{In}^{3+}] > 10^{-5}$ авторы¹⁴⁷ обнаружили в водной фазе полимерные (ассоциированные) частицы, содержащие In^{3+} . Значение производной $-1 \leq \left(\frac{\partial \log q}{\partial \log [\text{In}]} \right)_{[\text{HBr}]} \leq 0$ (см. стр. 256), уравнение (55) свидетельствует о сосуществовании в водной фазе моно- и двухядерных комплексов, а также указывает, что в слой органического растворителя переходит только мономерная форма. Эрвинг и Россотти на основе полученных результатов пришли к выводу о преобладании в водной фазе димера In_2Br_6 (в присутствии KNO_3 преобладает In_2Br_7), а не гидроксилсодержащих димеров.

Недавно Харрок и Фойгт¹⁸⁵ сделали попытку установить состав комплексного соединения, экстрагируемого эфиром из солянокислых растворов TiCl_3 . Ими было показано, что коэффициент распределения Ti (III) существенно зависит от ионной силы раствора, концентрации адденда и ионов водорода. Указанные авторы показали, что при высокой ионной силе водной фазы и высокой концентрации Cl^- в слой эфира переходит комплекс эмпирической формулы HTiCl_4 и не извлекается H_2TiCl_5 . Однако процесс экстрагирования при низких концентрациях Cl^- и H^+ таким механизмом объяснить не удалось, и это обстоятельство заставило Харрока и Фойгта постулировать, что при отмеченных условиях либо экстрагируется TiCl_5 , либо HTiCl_4 диссоциирует в органической фазе.

Следует отметить, что приведенные выше уравнения применимы только для идеальных систем. В случае «неидеальных» систем возникают дополнительные осложнения и интерпретация результатов по распределению может быть получена либо рассмотрением фазовых диаграмм¹⁴⁴, либо применением уравнения Гиббса — Дюгема, как это сделано Мак-Кеем и его сотрудниками¹⁹². Поскольку при исследова-

* Об отсутствии комплексов более сложного состава говорят также данные по устойчивости галоидных комплексов индия, полученные другими методами (см., например, ¹⁹¹).

нии процессов комплексообразования в растворах с использованием метода распределения неидеальные системы встречаются сравнительно редко, они здесь рассматриваться не будут.

Некоторые дополнительные факторы, расширяющие предложенную Эрвингом обработку экспериментальных данных, были учтены Даймондом в ряде работ, посвященных изучению экстрагирования комплексных соединений шестивалентного молибдена. Нелидов и Даймонд¹⁹³⁻¹⁹⁵ изучили зависимость коэффициента распределения $Mo(VI)$ между различными органическими растворителями (кетоны, эфиры и т. п.) и водными растворами HCl , HBr (иногда при добавлении $HClO_4$ или трифторуксусной кислоты) от концентрации ионов водорода и металло-ионов в интервале концентраций последних 10^{-9} — 10^{-2} M и попытались на основе полученных результатов сделать выводы о природе экстрагируемых и находящихся в водной фазе частиц. Было сделано допущение, что механизм экстрагирования определяется следующими четырьмя основными факторами: 1) ассоциацией и полимеризацией металлосодержащих частиц в одной или обеих фазах (q должен зависеть от $[M]_{\text{водн.}}$); 2) ионизацией металлосодержащих частиц по кислотному типу (q зависит от концентрации ионов водорода и всех веществ, диссоциирующих с образованием H^+); 3) комплексообразованием с ионами галогенов (q зависит от концентрации последних и присутствия компонентов, дающих при диссоциации галогид-ионы); 4) сольватацией и гидратацией комплексных частиц в каждой из фаз (q , следовательно, должен зависеть от природы растворителя). При изучении зависимости коэффициента распределения от концентрации металло-ионов и $[H^+]$ оказалось, что первые два фактора существенного значения не имеют, т. е. экстрагируемые частицы являются мономерами, не обладающими кислотными свойствами. В то же время влияние третьего и четвертого факторов проявляется совершенно отчетливо, и это обстоятельство привело Даймонда к выводу, что экстрагируемой частицей является, по-видимому, MoO_2Cl_2 с переменным количеством присоединенных молекул воды и органического растворителя (изменение сольватации при изменении концентрации кислоты также, вероятно, имеет определенное значение).

Изучавшие аналогичную систему Алимарин и Полянский¹⁹⁶, а также Жаровский¹⁹⁷ объяснили полученные ими кривые распределения образованием комплексных кислот типа $H[MoCl_5]$ и $H[MoO_2Cl_3]$.

Впоследствии^{194, 195} Даймонд в общей форме детально рассмотрел влияние различных параметров системы (концентрации ионов галоида, водородных ионов, посторонних галогидных солей и сильной кислоты, общей концентрации металла) на коэффициенты распределения галогидных комплексов металлов между водными растворами галогидоводных кислот и различными органическими растворителями. Основываясь, по-видимому, на соображениях, изложенных в небольшой, но интересной работе Сальдика¹⁸⁶, Даймонд получил общие уравнения, выражающие характер изменения q в зависимости от изменения указанных выше параметров с учетом возможного образования катионных, нейтральных, анионных и полимерных (ассоциированных) частиц, содержащих в своем составе ионы исследуемого металла. В отличие от описанного выше¹⁴⁴ метода интерпретации результатов, получаемых при изучении подобного рода систем, в работах Даймонда показана возможность влияния на коэффициент распределения присутствия веществ, содержащих ионы, одноименные с ионами образующегося комплексного соединения, при условии, что такое вещество доминирует в одной из фаз.

Полученные Даймондом уравнения были проверены им на примере распределения молибдена между водными растворами HCl , HBr , смесей $HCl-HNO_3$, $HBr-HClO_4$ и различными кислородсодержащими ор-

ганическими растворителями (диэтил-, β' -дихлордиэтил-, дибутиловые эфиры и т. п.). В этом случае было показано, что изменение коэффициента распределения при варьировании концентрации металла в водной фазе $[M]_{\text{водн.}}$ может быть вызвано двумя основными процессами: полимеризацией металлсодержащих частиц в водной фазе и влиянием одноименного иона. Различие между этими процессами можно сделать на основе экспериментальных результатов. Если уменьшение коэффициента распределения обусловлено полимеризацией металлсодержащих частиц в водной фазе, то наклон кривой $\log q = f(\log [M]_{\text{водн.}})$ сохраняется постоянным при использовании различных органических растворителей и при введении в систему посторонней кислоты, более растворимой в используемом органическом растворителе и более диссоциированной в нем, чем изучаемая галоидоводородная кислота. Если изменение коэффициента распределения обусловлено влиянием одноименного иона, то наклон кривой $\log q = f(\log [M]_{\text{водн.}})$ зависит от природы растворителя и коэффициент распределения металла в рассматриваемой двухфазной системе уменьшается до постоянного, более низкого значения при введении в систему посторонней, более сильной в данном органическом растворителе кислоты, чем галоидоводородная (при этом в органической фазе доминируют металлсодержащие анионы, а в водной — ионы галоида). Таким путем было показано, что при концентрации галоидоводородной кислоты ниже 6 М и концентрации ионов молибдена менее 10^{-1} М в водном растворе могут существовать полимерные формы и не существуют в заметных количествах мономерные катионы, а доминирующими частицами, по-видимому, являются анионы кислот более сильных, чем HCl.

Широко применяется метод распределения при исследовании нитратных комплексов актинидов, лантанидов и других элементов. При этом сравнительно редко применяют такие растворители, как метил-изобутилкетон¹⁹⁸, диизопропиловый¹⁹⁹ или дибутиловый эфиры²⁰⁰ и очень часто для изучения процесса комплексообразования используют распределение металла между водной фазой, содержащей ионы NO_3^- , и бензольным раствором трибутилфосфата^{201, 202} (иногда вместо бензола применяется керосин и другие растворители).

Фомин и Майорова²⁰³ исследовали распределение HNO_3 между водной фазой и раствором трибутилфосфата (ТБФ) в бензоле, Повицкий и Соловкин с сотрудниками^{204, 205} определили константу равновесия комплексообразования HClO_4 ТБФ, Дюшсен²⁰⁶ изучил диссоциацию, распределение и димеризацию дибутилфосфата в органическом растворителе.

Нитраты многих элементов сравнительно легко растворяются в ТБФ с образованием комплексов с последним. Состав таких комплексов можно установить либо прямым анализом образующегося соединения (если это возможно, как, например, в случае $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ТБФ}$) либо путем изучения распределения $\text{M}(\text{NO}_3)_p$ между H_2O и ТБФ. При сохранении постоянной ионной силы водной фазы и варьирующейся концентрации ТБФ в бензоле (или ином инертном растворителе) определяют коэффициент распределения. M^+ при следовых концентрациях последнего. Предполагая, что в органическом слое существуют комплексы $\text{M}(\text{NO}_3)_p \cdot n \text{ТБФ}$ и записывая константу равновесия реакции $\text{M}^p + + p\text{NO}_3^- + n\text{ТБФ} \rightleftharpoons \text{M}(\text{NO}_3)_p \cdot n\text{ТБФ}$, легко представить коэффициент распределения:

$$q = \frac{[\text{M}(\text{NO}_3)_p \cdot n \text{ТБФ}]_{\text{орг.}}}{[\text{M}]_{\text{водн.}}} \quad (67)$$

как функцию концентрации ТБФ. По наклону кривой $q = f([\text{ТБФ}])$ можно

определить число молекул ТБФ, приходящееся на молекулу нитрата металла. Установлено, что в зависимости от экспериментальных условий иногда образуются комплексы с различным числом молекул ТБФ. В случае $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ найдены комплексы с двумя^{207–212} и четырьмя молекулами ТБФ^{213–215}. Для других элементов известны комплексы

$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ ^{207, 209, 213, 215–217}, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ ^{209, 218, 219}, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4\text{ТБФ}$ ²²⁰, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ ^{219, 221}, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$, $\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{ТБФ}$ ^{209, 222}, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{Np}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$ ²⁰⁹, $\text{PuO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{ТБФ}$, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{ТБФ}$ ²²³.

Состав последнего комплекса подтвержден также и спектрофотометрическими измерениями²²⁴. Процесс экстрагирования соединений урана, тория, рутения, лантана и других элементов при помощи чистого ТБФ и растворов последнего в различных инертных растворителях изучался рядом отечественных и зарубежных исследователей^{205, 225–231}. Распределение нитратных комплексов $\text{Ce}(\text{IV})$ между водной фазой и раствором бутилфосфата изучал Варф²³². Позже Блаштейн и Груде¹⁹⁹ обнаружили полимерные частицы в водных растворах нитрата церия. Последними авторами было показано также, что в слой органического растворителя переходит комплекс $\text{H}_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6^*$. Аналогичные результаты были получены также Вилли²³⁴. При помощи метода распределения изучены комплексы протактиния с алкилфосфатными кислотами^{235, 236}, смешанные комплексы тория с сульфат- и нитрат-ионами²³⁷, некоторые комплексы астатина²³⁸ и урана²³⁹.

Ряд исследований посвящен выяснению состава роданидных комплексов металлов. Еще в 1931 г. Шлезингер и Ван-Валькенбург²⁴⁰ сделали попытку путем спектрофотометрических изменений установить состав роданидного комплекса $\text{Fe}(\text{III})$, экстрагируемого эфиром. Указанные авторы пришли к выводу, что в эфире существует димер $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$. Ошибочность такого вывода была впоследствии показана Мак-Дональдом, Митчеллом и другими исследователями^{241, 242}, детально изучившими все факторы, влияющие на процесс экстрагирования роданида железа. Мак-Дональд с сотрудниками показали, что в слое эфира существует комплекс $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, а в водной фазе — ряд комплексов $\text{Fe}(\text{SCN})_x^{(3-x)+}$, где $x=1 \div 6$. Экстрагирование роданидных комплексов $\text{Fe}(\text{III})$ и ряда других элементов при помощи бутилфосфата, трибутилфосфата и диэтилового эфира было изучено также Фрейзером^{243, 244} и Бокком²⁴⁵.

Из других типов комплексных соединений изучены комплексы никеля с органическими кислотами и аминами^{246–249}, соединения кальция с гидразином²⁵⁰, фосфатные комплексы урана²⁵¹ и некоторые перренаты²⁵². Известны работы по изучению механизма реакций йода в водных растворах и другим частным вопросам^{253–258}. В некоторых случаях результаты исследования методом распределения очень хорошо согласуются с данными других методов (например, потенциометрического²⁵⁹ или хроматографического²⁴⁹).

* *
*

Как видно из изложенного выше, для каждой системы можно применить соответствующие математические приемы обработки экспериментальных результатов с целью получения сведений о составе и физико-химических характеристиках комплексных соединений. При исследовании систем, включающих внутрикомплексные соединения, полное изучение процесса комплексообразования распадается на ряд этапов,

* Отмеченные результаты можно сравнить с данными Ньютона и Арканда по исследованию сульфатных комплексов церия²³³.

ни один из которых, вообще говоря, не может быть исключен. Такими этапами являются: 1) определение констант диссоциации органического реагента НА при выбранных постоянных ионной силе и температуре раствора; 2) изучение распределения реагента между водной фазой и несколькими, по меньшей мере, двумя органическими растворителями в достаточно широком интервале концентраций НА в слое используемых органических растворителей; 3) отыскание интервала концентраций металл-ионов в водной фазе, в котором образованием многоядерных комплексов и продуктов гидролиза можно пренебречь; 4) выяснение возможности образования комплексов, содержащих в своем составе молекулы используемых органических растворителей; 5) установление состава комплексов, образующихся в водной фазе; 6) снятие кривой распределения с рациональным выбором определенных выше факторов и математическая ее обработка по одному или нескольким расчетным методам^{48-52, 260} и др. (иногда при обработке одних и тех же экспериментальных результатов можно использовать как вычислительные, так и графические методы*). При рассмотрении различных частных систем (комплексобразование с органическими или неорганическими аддендами, использование полярных или неполярных органических растворителей и т. д.) может иногда потребоваться соответствующая, учитывающая особенности рассматриваемой системы, модификация приведенных выше уравнений.

В настоящее время можно считать, что математические приемы, используемые при изучении процессов комплексобразования методом распределения металла между двумя несмешивающимися растворителями, по-видимому, развиты достаточно хорошо. Практически все типы комплексов, образование которых может происходить в водных растворах рассмотрены теоретически. Многие из таких комплексов изучены экспериментально, по крайней мере, в растворах с низкой и постоянной ионной силой.

Изложенные выше теоретические основы и краткое рассмотрение обширного круга систем, изученных при помощи метода распределения, позволяют считать последний одним из надежных, быстрых и сравнительно несложных приемов исследования процессов комплексобразования в растворах. Определение констант устойчивости комплексных соединений, а также таких важных характеристик, как коэффициенты распределения металла и константы распределения комплексных частиц в различных двухфазных системах открывает широкие возможности для решения теоретических и практических задач аналитической и других областей химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Кузнецов, Усп. хим., **23**, 654 (1954).
2. L. C. Graig, Anal. Chem., **28**, 723 (1956).
3. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
4. E. Hecker, Verteilungsverfahren in Laboratorium, 1955.
5. Л. Крейг, Д. Грегори, Г. Барри, В сб. Аминокислоты и белки, ИЛ, М., 1952, стр. 32.
6. W. Nernst, Ztschr. phys. Chem., **8**, 110 (1891).
7. W. S. Hendrixson, Ztschr. anorg. Chem., **13**, 73 (1897).
8. A. Hantzsh, F. Sebaltdt, Ztschr. phys. Chem., **30**, 258 (1899).
9. H. Morse, Ztschr. phys. Chem., **41**, 709 (1902).
10. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1906 (1941).
11. H. Irving, B. I. P. Williams, J. Chem. Soc., **1949**, 1891.
12. J. Rydberg, Svensk. kem. tidskr., **67**, 499 (1955).
13. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, Журн. аналит. хим., **1**, 275 (1946).
14. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко, там же, **2**, 33 (1947).
15. А. Т. Пилипенко, там же, **5**, 14 (1950).

* О графических методах обработки результатов исследования процессов комплексобразования см., например, ²⁶¹⁻²⁶⁴.

16. А.Т.Пилипенко, там же, 8, 286 (1953).
17. Р.Е.Черницкая, ЖОХ, 22, 403, 408 (1952).
18. Н.П.Комарь, Труды Хим. ф-та и НИИ Химии Харьковск. гос. ун-та 14, 135 (1956).
19. D.T.Eve, A.Strasheim, J. S. African chem. Inst., 9, 5 (1956).
20. И.М.Коренман, Ф.Р.Шеянова, ЖОХ, 26, 1849 (1956).
21. И.М.Коренман, Ф.Р.Шеянова, Журн. аналит. хим., 12, 285 (1957).
22. N.H.Furman, W.B.Mason, I.S.Pekola, Anal. chem., 11, 1325 (1949).
23. H.Irving, S.I.H.Cooke, S.C.Woodger, R.I.P.Williams, J. Chem. Soc., 1949, 1847.
24. H.Irving, C.F.Bell, R.I.P.Williams, там же, 1952, 356.
25. H.Irving, G.Andrew, E.I.Risdon, там же, 1949, 541.
26. W.C.Vosburg, G.R.Cooper, J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941).
27. G.Lungren, L.G.Sillen, Arkiv kemi, 1, 277 (1949).
28. I.H.Rayner, H.M.Powell, J. Chem. Soc., 1952, 319.
29. L.Pokras, M.Kilpatrick, P.M.Bernays, J. Am. Chem., 75, 1254 (1953).
30. A.E.Martell, M.Kalvin, Chemistry of Metale Chelate Compounds, N. Y., 1952.
31. J.Rydberg, Arkiv kemi, 8, 101 (1955).
32. J.Rudberg, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 75, 737 (1956).
33. J.Rudberg, Arkiv kemi, 8, 113 (1955).
34. L.G.Sillen, Acta chem. scand., 8, 299 (1954).
35. L.G.Sillen, там же, 8, 320 (1954).
36. B.Hedström, там же, 9, 613 (1955).
37. G.Biederman, L.G.Sillen, там же, 10, 1011 (1956).
38. L.G.Sillen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 75, 705 (1956).
39. Н.П.Комарь, ЖФХ, 28, 2142 (1954).
40. J.Rydberg, Arkiv kemi, 5, 517 (1953).
41. J.Rydberg, Acta chem. scand., 4, 1503 (1950).
42. D.Dyrassen, Svensk kem. tidskr., 65, 43 (1953).
43. J.Rydberg, Arkiv kemi, 5, 413 (1953).
44. J.Rydberg, там же, 9, 109 (1956).
45. J.Rydberg, B.Rydberg, там же, 9, 81, (1956).
46. В.М.Пешкова, А.П.Зозуля, Научн. докл. высш. школы, Химия и химич. технология, 1, 470 (1958).
47. А.П.Зозуля, В.М.Пешкова, Журн. неорг. хим., 4, 379 (1959).
48. I.C.Sullivan, I.C.Hindman, J. Am. Chem. Soc., 74, 6091 (1952).
49. J.Leden, Ztschr. phys. Chem., A188, 160 (1941).
50. J.Bjerrum, Chem. Rews, 46, 381 (1950).
51. S.Froneous, Acta chem. scand., 4, 72 (1950).
52. D.Dyrassen, L.G.Sillen, там же, 7, 663 (1953).
53. К.В.Чмутов, В.Е.Ермишин, ЖФХ, 29, 930 (1955).
54. К.В.Чмутов, Зав. лаб., 23, 94 (1957).
55. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л., 1955.
56. К.П.Яковлев, Математическая обработка результатов измерения ГИТТЛ, М., 1953.
57. R.G.Harvey, H.G.Heal, A.G.Maddock, E.L.Rowley, J. Chem. Soc., 1947, 1010.
58. J.Rydberg, Arkiv kemi, 9, часть 2, 95 (1956).
59. L.G.Van Uitert, C.G.Naas, J. Am. Chem. Soc., 75, 451 (1953).
60. I.G.Van Uitert, C.G.Fernelius, B.E.Douglas, там же, 75, 455 (1955).
61. L.G.Van Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Douglas, там же, 75, 457 (1953).
62. L.G.Van Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Douglas, там же, 75, 2736 (1953).
63. L.G.Van Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Douglas, там же, 75, 2739 (1953).
64. L.G.Van Uitert, W.C.Fernelius, B.E.Douglas, там же, 75, 3577 (1953).
65. L.G.Van Uitert, W.C.Fernelius, там же, 75, 3862 (1953).
66. R.M.Izatt, W.C.Fernelius, C.C.Naas, B.P.Block, J. Phys. Chem., 59, 170 (1955).
67. R.M.Izatt, W.C.Fernelius, B.P.Block, там же, 59, 80 (1955).
68. S.Hietanen, Acta chem. scand., 8, 1626 (1954).
69. S.Hietanen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 75, 711 (1956).
70. K.A.Kraus, R.W.Holmberg, J. Phys. Chem., 58, 325 (1954).
71. S.Heitanen, Acta chem. scand., 10, 1531 (1956).
72. J.A.Heaghe, A.G.White, J. Chem. Soc., 1957, 2168.
73. И.Стары, Автореферат дисс., канд. хим. наук, М., МГУ, 1958.
74. И.Стары, Н.П.Руденко, Научн. докл. высш. школы, Химия и химич. технология, 1, 624 (1958).
75. Н.П.Руденко, И.Стары, Труды Комиссии по аналит. химии, Изд. АН СССР, 9(12), 28 (1958).
76. T.K.Keenan, I.F.Suttle, Am. Chem. Soc., 76, 2184 (1954).
77. R.Bolomey, L.Wish, там же, 72, 4483, 4486 (1950).

78. D. C. McCarty, B. E. Dearing, I. F. Flagg, U. S. Atomic Energy Comm., **KAPL-180**, стр. 45 (1949); цит. по С. А., **50**, 9828 (1956).
79. M. Calvin, J. C. Reid, R. E. Connick, H. W. Grandall, University of California, Berkley, California, 1944—1946.
80. I. C. Sullivan, I. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5931 (1954).
81. L. B. Magnisson, M. L. Anderson, там же, **76**, 6207 (1954).
82. E. H. Huffman, G. M. Iddings, R. M. Osborne, G. V. Shalimoff, там же **77**, 881 (1955).
83. L. Sacconi, R. Ercoli, Gazz. chim. ital., **79**, 731 (1949).
84. W. Forsling, Acta chem. scand., **3**, 1133 (1949).
85. R. T. McIntyre, E. W. Berg, D. N. Campbell, Anal. Chem., **28**, 1316 (1956).
86. C. Mussante, Gazz. chim. ital., **76**, 123 (1946).
87. D. Dyrssen, Acta chem. scand., **9**, 1567 (1955).
88. D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Iohanson, там же, **10**, 106 (1956).
89. D. Dyrssen, M. Dyrssen, E. Iohanson, там же, **10**, 341 (1956).
90. D. Dyrssen, V. Dahlberg, там же, **7**, 1186 (1953).
91. D. Dyrssen, Svensk. kem. tidskr., **66**, 234 (1954).
92. D. Dyrssen, там же, **67**, 311 (1955).
93. B. Hök-Bernstrom, Acta chem. scand., **10**, 174 (1956).
94. B. Hök-Bernstrom, там же, **10**, 163 (1956).
95. D. Dyrssen, там же, **10**, 353 (1953).
96. B. Hök-Bernstrom, Svensk. kem. tidskr., **68**, 34 (1956).
97. M. Dyrssen, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **75**, 748 (1956).
98. D. Dyrssen, там же, **75**, 753 (1956).
99. B. Hök, Svensk. kem. tidskr., **65**, 1106 (1953).
100. W. Strenström, N. Goldsmith, J. Phys. Chem., **30**, 1683 (1926).
101. J. Rydberg, Svensk. kem. tidskr., **62**, 179 (1950).
102. C. V. Banks, A. B. Carlson, Anal. chim. acta, **7**, 291 (1952).
103. А. П. Зозуля, Н. Н. Мезенцева, В. М. Пешкова, Ю. К. Юрьев, Журн. аналит. химии, **14**, 17 (1959).
104. D. Dyrssen, B. Hök, Svensk. kem. tidskr., **64**, 80 (1952).
105. D. Dyrssen, там же, **64**, 213 (1952).
106. J. Rydberg, там же, **65**, 37 (1953).
107. B. Hök, там же, **65**, 182 (1953).
108. D. Dyrssen, Acta chem. scand., **8**, 1394 (1954).
109. D. Dyrssen, E. Iohanson, там же, **9**, 763 (1955).
110. M. Davies, H. E. Hallen, J. Chem. Educ., **33**, 322 (1956).
111. D. S. Goodman, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3887 (1958).
112. Н. П. Комарь, Труды Химич. ф-та и НИИ Химии Харьковск. гос. ун-та, **14**, 119 (1956).
113. Н. П. Комарь, там же, стр. 129.
114. R. A. Morton, A. Hassan, T. C. Calloway, J. Chem. Soc., **1934**, 883.
115. M. L. Eidinoff, J. Am. Chem. Soc. **67**, 2073 (1945).
116. L. J. Bellamy, L. Beacher, J. Chem. Soc., **1954**, 4487.
117. L. J. Bellamy, L. Beacher, там же, **1954**, 4491.
118. M. Calvin, K. W. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **67**, 2003 (1945).
119. M. L. Eidinoff, там же, **67**, 2072 (1945).
120. I. Salvinen, C. Garrigues, C. r., **242**, 504 (1956).
121. M. Adolf, W. Pauli, Kolloid Ztschr., **29**, 173 (1921).
122. R. E. Connick, W. H. McVey, J. The Aqueous chemistry of Zirconium, **UCLP-101**, March, 1948.
123. W. H. Reas, Thesis, University of California (1948).
124. R. E. Connick, W. H. McVey, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3182 (1948).
125. R. E. Connick, W. H. Reas, там же, **73**, 1171 (1951).
126. A. I. Zielen, R. E. Connick, там же, **78**, 5785 (1956).
127. W. B. Blumenthal, J. Chem. Educ., **26**, 472 (1949).
128. E. Huffman, L. Beaufait, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3179 (1949).
129. K. A. Kraus, I. S. Jonson, там же, **75**, 5768 (1953).
130. I. S. Jonson, K. A. Kraus, там же, **78**, 3937 (1956).
131. B. A. Lister, L. O. McDonald, J. Chem. Soc., **1952**, 4315.
132. E. M. Larsen, P. Wang, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6223 (1954).
133. R. W. Stoughton, и др., Atomic Energy Commission Report, **AECD-2429** (1948); цит. по ¹³⁵.
134. T. L. Zebroski, H. W. Alter, G. K. Heumann, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646 (1951).
135. R. A. Day, R. W. Stoughton, там же, **72**, 5662 (1950).
136. W. C. Waggener, R. W. Stoughton, J. Phys. Chem., **56**, 1 (1952).
137. F. I. C. Rossotti, H. Rossotti, Acta chem. scand., **10**, 779 (1956).
138. G. Biedermann, Arkiv kemi, **9**, 271 (1956).
139. T. Moeller, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1206 (1941).
140. L. G. Hepler, Z. Z. Hugs, там же, **74**, 6115 (1952).
141. K. A. Allen, там же, **80**, 4133 (1958).

142. R.H. Betts, R.K. Leigh, *Can. J. Research*, **28B**, 1514 (1950).
143. R.H. Betts, R.H. Michels, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 286.
144. H.M. Irving, F.I.C. Rossotti, F.I.P. Williams, там же, **1955**, 1906.
145. D.E. Chalkley, R.I.P. Williams, там же, **1955**, 1920.
146. H. Irving, F.I.C. Rossotti, там же, **1955**, 1927.
147. H. Irving, F.I.C. Rossotti, там же, **1955**, 1938.
148. H. Irving, F.I.C. Rossotti, там же, **1955**, 1946.
149. F.I.C. Rossotti, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **75**, 743 (1956).
150. H. Irving, F.I.C. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 2475.
151. H. Rossotti, *Rec. trav. chim., Pays-Bas*, **75**, 763 (1956).
152. H. Irving, F.I.C. Rossotti, *Analyst*, **77**, 801 (1952).
153. H.M. Irving, R.I.P. Williams, там же, **77**, 813 (1952).
154. H.L. Friedman, G.R. Haugen, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3294 (1954).
155. R. Powell, C.G. Taylor, *Chem. a. Ind.*, **726** (1954).
156. J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in an Aqueous Solution*, Copenhagen, 1941.
157. N.H. Nachtrieb, I.G. Conway, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3547 (1948).
158. N.H. Nachtrieb, R.E. Fryxell, там же, **70**, 3552 (1948).
159. F.W. Cornish, Atomic Energy Research Establishment, S/R 891; цит. по ¹⁴⁴.
160. I.W. Rothe, *Stahl u. Eisen*, **12**, 1052 (1892).
161. I.W. Rothe, *Chem. News*, **66**, 182 (1892).
162. A.C. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 102 (1900).
163. E.F. Kern, там же, **23**, 689 (1901).
164. F.N. Speller, *Chem. News*, **83**, 124 (1901).
165. N. Kolossowsky, *Bull. soc. chim.*, **37**, 372 (1925).
166. R.M. Dodson, G. Forney, E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2573 (1936).
167. I. Axelrod, E.H. Swift, там же, **62**, 33 (1940).
168. S. Kato, R. Ishii, *Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, Tokyo*, **36**, 82 (1939).
169. Б.В. Некрасов, В.В. Овсянкина, *ЖОХ*, **11**, 573 (1941).
170. N.H. Nachtrieb, R.A. Fryxell, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 897 (1952).
171. R.J. Myers, D.E. Metzler, E.H. Swift, там же, **72**, 3767 (1950).
172. R.J. Myers, D.E. Metzler, там же, **72**, 3772 (1950).
173. D.E. Metzler, R.J. Myers, там же, **72**, 3776 (1950).
174. D.E. Campbell, A.H. Laurene, H.M. Clark, там же, **75**, 6193 (1952).
175. A.H. Laurene, D.E. Campbell, S.E. Wiberley, H.M. Clark, *J. Psych. Chem.*, **60**, 901 (1956).
176. H.L. Friedman, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5 (1952).
177. D.E. Campbell, T.M. Clark, W.H. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **62**, 506 (1958).
178. G.A. Camlen, D.A. Jordan, *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1435.
179. E.H. Swift, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2375 (1924).
180. D.C. Grahame, G.T. Seaborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2524 (1938).
181. N.H. Nachtrieb, R.A. Fryxell, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4035 (1949).
182. F.C. Edwards, H.F. Voigt, *Anal. Chem.*, **21**, 1204 (1949).
183. G.M. Arcand, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1865 (1957).
184. G.O. Brink, P. Kafalas, R.A. Charp, E.L. Weiss, I.M. Irvine, там же, **79**, 1303 (1957).
185. D.L. Harrocks, H.F. Voigt, там же, **79**, 2440 (1957).
186. J. Saldick, *J. Phys. Chem.*, **60**, 500 (1956).
187. I.F. Steinbach, H. Freiser, *Anal. chem.*, **26**, 375 (1954).
188. W.A.E. McBryde, I.H. Yoe, там же, **20**, 1094 (1948).
189. R.H. Herber, I.W. Irvine, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 987 (1954).
190. H.L. Friedman, H. Taube, там же, **72**, 3362 (1950).
191. B.G.F. Carleson, H. Irving, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4390.
192. E. Glueckauf, H.A.C. McKey, A.R. Mathieson, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 437 (1951).
193. I. Nelidow, R.M. Diamond, *J. Phys. Chem.*, **59**, 710 (1955).
194. R.M. Diamond, там же, **61**, 69 (1957).
195. R.M. Diamond, там же, **61**, 74 (1957).
196. И.П. Алимарин, В.Н. Полянский, *Журн. аналит. химии*, **8**, 266 (1953).
197. Ф.Г. Жаровский, *Журн. неорг. хим.*, **2**, 623 (1957).
198. J. Rydberg, B. Bernstrom, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 86 (1957).
199. B.D. Blaustein, I.W. Gryder, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 540 (1957).
200. В.М. Вдовенко, А.А. Липовский, М.Г. Кузина, *Журн. неорг. хим.*, **2**, 975 (1957).
201. Ф.Г. Брюс, *Химия ядерного горючего*, ИЛ, М., 1956, стр. 321.
202. Э.К. Хайд, там же, стр. 393.
203. В.В. Фомин, Е.П. Майорова, *Журн. неорг. хим.*, **3**, 540 (1958).
204. Н.С. Повецкий, А.С. Соловкин, И.В. Шилин, там же, **3**, 222 (1958).
205. В.Б. Шевченко, И.В. Шилин, А.С. Соловкин, там же, **3**, 225 (1958).
206. D. Dyrssen, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 1771 (1957).
207. X.A.C. Мак-Кей, см. ²⁰¹, стр. 496.
208. E. Hesford, H.A.C. McKey, D. Scargill, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 321 (1957).

209. T. V. Healy, H. A. C. McKey, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **75**, 730 (1956).
210. В. В. Фомин, Е. П. Майорова, *Журн. неорг. хим.*, **1**, 1703 (1956).
211. В. В. Фомин, Е. П. Майорова, там же, **1**, 2749 (1956).
212. W. H. Hardwick, R. Todd, P. Swift, Atomic Energy Research Establishment, C/M 152 (1955); цит. по ²⁰⁸.
213. Ф. Л. Куллер, см. ²⁰¹, стр. 258.
214. D. F. Peppard, G. W. Mason, I. L. Maier, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **3**, 215 (1956).
215. А. Т. Грески, см. ²⁰¹, стр. 141.
216. С. М. Карпачева, Л. П. Хорхорина, А. М. Розен, *Журн. неорг. хим.*, **2**, 1441 (1957).
217. H. A. C. McKey, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 39 (1956).
218. Ф. Хадсуел, Дж. М. Хайден, см. ²⁰¹, стр. 541.
219. A. Alcock, F. C. Bedrod, W. H. Hardwick, H. A. C. McKey, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 100 (1957).
220. А. С. Соловкин, *Журн. неорг. хим.*, **2**, 611 (1957).
221. A. E. Levitt, H. Freund, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1545 (1956).
222. D. Scargill, K. Alcock, I. M. Fletcher, E. Hesford, H. A. C. McKey, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 304 (1957).
223. G. F. Best, H. A. C. McKey, P. R. Woodgate, там же, **4**, 315 (1957).
224. T. V. Healy, H. A. C. McKey, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 633 (1956).
225. А. В. Николаев, А. А. Сорокина, А. С. Масленникова, *Ж. неорг. хим.*, **3**, 160 (1958).
226. R. L. Andelin, E. L. Anderson, W. H. McVey, U. S. Atomic Energy Comm. IDO-14381, 26 (1956); цит. по С. А., **51**, 2361; (1957).
227. В. Д. Никольский, В. С. Шмидт, *Журн. неорг. хим.*, **2**, 2746 (1957).
228. M. Chatelet, C. Nicaud, C. r., **242**, 1891, 1471 (1956).
229. В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, *Журн. неорг. хим.*, **3**, 1965 (1958).
230. T. H. Siddail, U. S. Atomic Energy Comm., DP-181, 22 (1956); цит. по С. А., **51**, 12718a (1957).
231. B. Bernstrom, J. Rydberg, *Acta Chem. Scand.*, **11**, 1173 (1957).
232. J. C. Warf, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3257 (1949).
233. T. W. Newton, G. M. Arcand, там же, **75**, 2449 (1953).
234. A. W. Wylie, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1474.
235. В. Б. Шевченко, В. А. Михайлов, Ю. П. Завальский, *Журн. неорг. хим.*, **3**, 1955 (1958).
236. В. А. Михайлов, В. Б. Шевченко, В. А. Колчанов, там же, **3**, 1959 (1958).
237. Е. П. Майорова, В. В. Фомин, там же, **3**, 1937 (1958).
238. H. M. Neumann, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 349 (1957).
239. H. A. C. McKey, A. R. Mathieson, *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 427 (1951).
240. H. I. Schlesinger, H. E. Van Valkenburd, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1212 (1931).
241. K. M. Mitchell, I. Y. Mac-Donald, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 1310.
242. L. Y. Mac-Donald, K. M. Mitchell, A. T. S. Mitchell, там же, **1951**, 1574.
243. L. Melnick, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **25**, 856 (1953).
244. L. M. Melnick, H. Freiser, там же, **27**, 462 (1955).
245. R. Bock, *Ztschr. anal. Chem.*, **133**, 110 (1951).
246. C. Sh. Shaw, *Ztschr. Phys. Chem.*, **204**, 194 (1955).
247. C. Sh. Shaw, там же, **204**, 207 (1955).
248. C. Sh. Shaw, там же, **205**, 6 (1955).
249. J. Schubert, E. L. Lind, W. M. Westfall, R. Pflieger, N. C. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4799 (1958).
250. R. P. Seward, там же, **76**, 4850 (1954).
251. B. I. Thamer, там же, **79**, 4298 (1957).
252. H. L. Friedman, G. R. Haugen, там же, **76**, 2060 (1954).
253. R. G. Wille, M. L. Cood, там же, **79**, 1040 (1957).
254. C. F. Baes, U. S. Atomic Energy Comm., ORNL-1930, 36 (1955); цит. по С. А., **50** 6877a (1956).
255. Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13**, 337 (1938).
256. C. Columbic, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3739 (1952).
257. H. C. Moser, A. F. Voigt, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **4**, 354 (1957).
258. Z. Nagimura, *Technol. Repts. Tohoku Univ.*, **18**, 16 (1953).
259. I. Qvarfort, L. G. Silen, *Acta Chem. Scand.*, **3**, 505 (1949).
260. К. Б. Яцимирский, *Журн. неорг. хим.*, **1**, 2306 (1956).
261. F. I. C. Rossotti, H. S. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1166 (1955).
262. F. I. C. Rossotti, H. Rossotti, L. G. Silen, там же, **10**, 186 (1956).
263. F. I. C. Rossotti, H. Rossotti, L. G. Silen, там же, **10**, 203 (1956).
264. L. G. Silen, там же, **10**, 803 (1956).