

## ГИДРАТАЦИЯ И СОЛЬВАТАЦИЯ ЭКСТРАГИРУЮЩИХСЯ КИСЛОТ И СОЛЕЙ

*Ю. А. Золотов*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Некоторые экспериментальные данные . . . . .	220
2. Гидратация протона и некоторые характеристики механизма экстракции сильных кислот . . . . .	223
3. Литературные данные об экстракции сильных кислот с точки зрения гидратно-сольватного механизма . . . . .	225
4. Об экстракции кислот средней силы . . . . .	228
5. О методе определения сольватного числа по данным о распределении . . . . .	230
6. Об экстракции солей . . . . .	232

Проведенные в последнее время экспериментальные исследования механизма экстракции железа из хлоридных растворов, а также некоторых простых неорганических кислот кислородсодержащими растворителями<sup>1-5\*</sup> привели к выводам, значение которых выходит за рамки изученных систем. В сочетании с привлеченными литературными данными полученные результаты дали стройную картину механизма экстракции простых и комплексных кислот (в части, касающейся гидратации и сольватации экстрагирующихся соединений). Было констатировано также, что в ряде случаев и экстракция солей имеет много общего с экстракцией кислот. Ниже делается попытка представить эту картину в целом.

### I. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Можно было полагать, что трехвалентное железо экстрагируется из солянокислых растворов кислородсодержащими растворителями (простыми и сложными эфирами, кетонами, спиртами) в виде соединений с общей формулой  $HFeCl_4 \cdot nH_2O \cdot mS$ , где S — молекула органического растворителя. Проведенные исследования ИК-спектров соединений железа, экстрагирующихся из солянокислых растворов сложными эфирами (этилацетатом, бутилацетатом, изоамилацетатом), позволили сделать ряд выводов о характере гидратации и сольватации этих соединений<sup>1, 3-5</sup>.

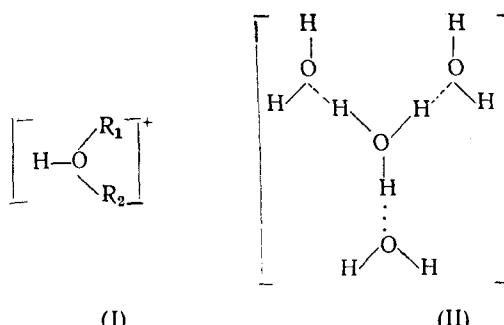
В экстрактах, содержащих железо, обнаружены смещения полосы валентных колебаний группы C=O сложных эфиров на 30—40  $\text{cm}^{-1}$  по сравнению со спектрами чистых растворителей и спектрами растворов воды в этих растворителях, где могут возникать водородные связи между молекулами воды и растворителя. Эти смещения свидетельствуют о связывании растворителя, т. е. о его вхождении в состав экстрагирующихся соединений.

\* См. также<sup>70-72</sup>.

Изменения в спектрах экстрактов, содержащих железо, по своему характеру не отличаются от изменений, наблюдавшихся в экстрактах, содержащих только соляную кислоту, а также в растворах соляной кислоты в органических растворителях. В спектрах экстрактов железа отсутствуют какие-либо другие изменения, кроме отмеченного смещения полосы  $C=O$  и связанного с ним смещения полосы  $C-O$ . В спектрах растворов  $KFeCl_4$  в безводных органических растворителях смещения полосы  $C=O$  не наблюдаются. Эти данные показывают, что к анионной части экстрагирующейся комплексной кислоты, т. е. к иону  $FeCl_4^-$ , органический растворитель и, по-видимому, вода не присоединяются; они могут, следовательно, находиться лишь в катионной части.

Было показано также, что в состав экстрагирующихся соединений входит и вода<sup>1,4</sup>. Инфракрасный спектр воды в области частот валентных колебаний группы  $OH$  обнаруживает в экстрактах смещение в сторону низких частот по сравнению как со спектрами газообразной или жидкой воды, так и со спектрами растворов ее в соответствующих органических растворителях, где возможно образование обычных водородных связей. Подчеркнем, что вода связывается в экстрактах сильнее, чем в растворах ее в органических растворителях.

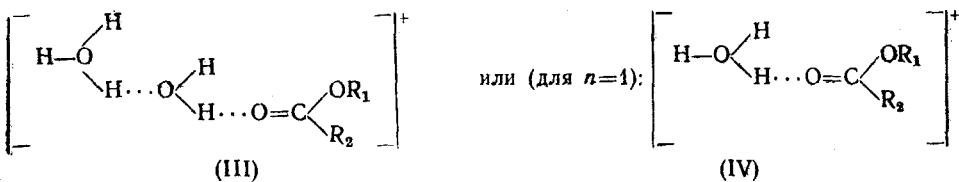
Коль скоро установлено, что и органический растворитель и вода входят в состав экстрагирующихся соединений (но не в анионную часть), нужно «разместить» протон, воду и органический растворитель в катионной части. В литературе существуют две гипотезы о строении катионной части экстрагирующихся сильных кислот. Одна из них, известная под названием оксониевого механизма<sup>6,7</sup>, основана на предположении, что протон кислоты присоединяется непосредственно к атому кислорода органического растворителя с образованием сольвониевого, или, как часто говорят, оксониевого катиона (I). Эта гипотеза допускает, что вода не участвует в процессе экстракции и даже мешает экстракции, что экстракция может проходить только из концентрированных по водородному иону растворов; подразумевается также, что должны экстрагироваться лишь моносольваты:



Вторая гипотеза<sup>8-11</sup> основывается на допущении, что протон кислоты присоединяется не к атому кислорода органического растворителя, а к атому кислорода воды с образованием гидроксониевого катиона, который, в свою очередь, гидратирован тремя молекулами воды (II). Органический растворитель присоединяется к поляризованным в поле гидроксония молекулам воды.

Уже цитировавшиеся выше данные позволяли предположить, что в катионной части экстрагирующихся соединений органический растворитель связан с молекулами воды, которые поляризованы в поле протона или гидроксония. В самом деле, если бы вода не была поляризованной,

то изменения в спектре растворителя в экстракте не отличались бы от тех изменений, которые наблюдаются в растворах воды в растворителе и обусловлены обычной водородной связью вода — растворитель. С другой стороны, вода может быть поляризованной в данном случае, лишь находясь в поле катиона — протона или гидроксония. Данные об изменениях в спектре воды, причем более сильном, чем при образовании водородных связей с растворителем, подтверждают это предположение. В таком случае наиболее естественно представить катионную часть в виде  $[H_3O^+ \dots (H_2O)_{n-1} \dots S_m]^+$  или (отдельный фрагмент):



Но это только минимум необходимых данных. Приведем еще один факт, который, по-видимому, указывает, что растворитель связан через воду<sup>4,5</sup>. В спектре раствора безводного  $FeCl_3$  в безводном растворителе имеется полоса очень сильно связанной карбонильной группы (смещение на  $80 \text{ см}^{-1}$ ). Это говорит о непосредственном присоединении растворителя к железу, что в этих условиях вполне естественно. В спектре гексагидрата  $FeCl_3$  в растворителе нет полос сильно связанной группы  $C=O$ , но есть полоса слабее связанного карбонила (смещение на  $30-40 \text{ см}^{-1}$ ). Координационная сфера железа, по-видимому, заполнена молекулами воды, а молекулы органического растворителя присоединяются к гидратной воде. Смещения полосы  $C=O$  одинаковы в этом спектре и в спектрах наших экстрактов. Вдовенко и Суглобов<sup>12</sup> наблюдали такое же смещение полосы  $C=O$  сложных эфиров для гидратов уранилнитрата, а для этой системы было определено доказано, что связь осуществляется через воду. Очевидно, природа катиона, связывающего воду, влияет на связь растворителя с водой не настолько сильно, чтобы это заметно отразилось на спектре.

Но самым существенным результатом является следующий<sup>1,4</sup>. Если вода поляризована в поле протона, то в спектре должны наблюдаться полосы сильно связанной воды, иначе говоря, полосы, принадлежащие гидроксонию. Если в спектре проявляется ион гидроксония, задача решается окончательно. Было показано, что ион гидроксония четко проявляется в ряде опытов в области частот деформационных колебаний связи  $O-H$ . Так, полоса гидроксония была найдена в спектре экстракта серной кислоты в изоамилацетате (были подобраны условия, когда экстракция  $H_2SO_4$  оказалась значительной); обнаруженная широкая полоса представляла собой сумму полос валентных колебаний карбонила и полосы, принадлежащей гидроксонию. Чтобы избавиться от такого наложения полос, были взяты простые эфиры, имеющие в этой области лишь слабый обертон. Были получены отчетливые полосы гидроксония в спектрах экстрактов с хлорной кислотой и с железом<sup>4</sup>.

Полосы сильно связанной воды наблюдаются и в области частот валентных колебаний связи  $O-H$ . Это особенно заметно, если взять не экстракты, а растворы экстрагируемого вещества в безводном растворителе, к которому постепенно добавляют известные количества воды. Такие опыты были проведены с соляной кислотой. В безводный амилацетат пропускали до насыщения сухой хлористый водород, количество

которого определяли титрованием. К полученному раствору прибавляли рассчитанное количество воды. При определенном соотношении воды и  $\text{HCl}$  в спектре имеется только полоса ( $3200 \text{ см}^{-1}$ ), которую можно прописать сильно связанный воде.

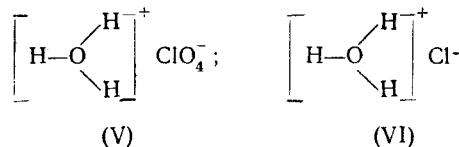
Эти данные приводят к заключению о важной роли воды при экстракции сильных кислот и позволяют считать, что основным взаимодействием является присоединение протона кислоты к воде с образованием иона гидроксония. Последний, по-видимому, гидратирован и сольватирован. Механизм экстракции, связанный с образованием гидратированного и сольватированного иона гидроксония, мы будем называть гидратно-сольватным.

## 2. ГИДРАТАЦИЯ ПРОТОНА И НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНИЗМА ЭКСТРАКЦИИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ

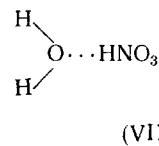
Приведенные данные позволяют констатировать, что гипотезу о присоединении протона к молекуле воды можно считать доказанной. Рассмотрим подробнее гидратно-сольватный механизм.

Основность кислородного атома небольшой и сильно полярной молекулы воды обычно выше основности активных кислородных атомов растворителей, применяемых для экстракции кислот. Высокая протоно-акцепторная способность воды указывает на то, что в ее присутствии протон должен предпочтительно связываться с молекулами воды, а не с органическим растворителем. При этом образуется ион гидроксония, особенностью которого является высокая прочность связей  $\text{O}-\text{H}$ . В самом деле, известно, что каждая из связей  $\text{O}-\text{H}$  в молекуле воды имеет энергию примерно 110 ккал<sup>13</sup>, а средство протона к молекуле воды составляет 180 ккал. Таким образом, энергия образования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  равна в целом 400 ккал. Поскольку связи  $\text{O}-\text{H}$  в этом ионе эквивалентны, на каждую приходится 133 ккал, т. е. больше, чем в молекуле воды. Столь высокая энергия и определяет тот известный факт, что в растворах сильных кислот ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  весьма устойчив. При присоединении протона к атому кислорода органического растворителя столь благоприятные условия не создаются.

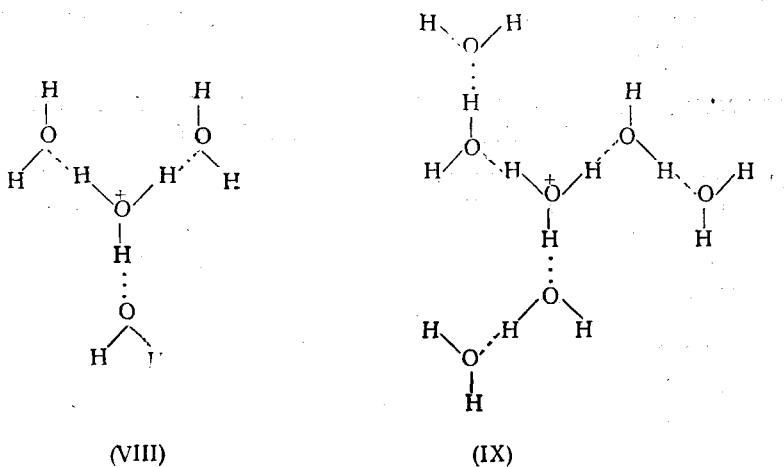
Возможность образования гидроксония зависит от силы кислоты; чем сильнее кислота, тем больше (при прочих равных условиях) вероятность образования иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ионы гидроксония образуют, например, такие кислоты, как хлорная и соляная:



Азотная кислота как кислота средней силы имеет меньшую склонность к образованию ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; для нее более характерны гидраты с неравноценными связями  $\text{O}-\text{H}$ :



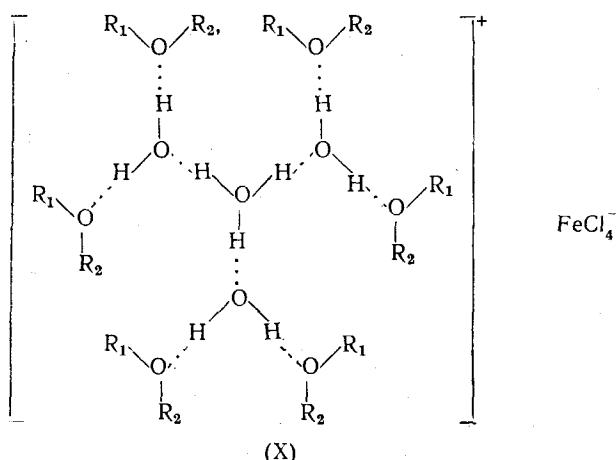
Ион гидроксония в водном растворе гидратирован. Многочисленные данные указывают, что гидратное число протона равно 4; Эйген и другие<sup>14-17</sup> предположили, что ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  является центром трех сильно связанных молекул воды, образующих посредством водородных связей пирамидальный комплекс  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  (VIII). Во внешнем гидратном слое могут находиться еще несколько слабее связанных молекул воды (IX):



Ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  отличается от сферических одноатомных ионов, например, равного ему по размерам иона калия, тем, что он имеет три определенные точки для присоединения молекул воды. В этих точках (водородные атомы) сосредоточен положительный заряд иона; в сферических же одноатомных ионах заряд равномерно распределен по всей поверхности. Энергия гидратации гидроксония составляет  $\sim 100$  ккал/моль<sup>18, 19</sup>. Комплекс, состоящий из четырех молекул воды на один протон, т. е.  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , или  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , устойчив в водных растворах. В концентрированных растворах даже сильных кислот гидратное число протона может быть меньше четырех; полагают, например, что при изменении концентрации серной кислоты от 10 до 20 M гидратное число изменяется от 4 до 2<sup>18</sup>.

Предполагается далее, что протон не закреплен в ионе  $\text{H}_3\text{O}^+$ , который составляет ядро комплекса  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ , а мигрирует в пределах этого комплекса<sup>9, 15, 81</sup>; каждая из четырех молекул воды на время становится ионом гидроксония. Время жизни каждого  $\text{H}_3\text{O}^+$  измеряют величиной порядка  $10^{-13}$  сек.

Поскольку взаимодействие между ионом и водой обычно сильнее, как уже отмечалось, чем взаимодействие между ионом и органическим растворителем, в процессе экстракции иону выгоднее перейти в органическую фазу вместе со своей первичной гидратной оболочкой; тогда потери энергии сolvатации наименьшие<sup>9</sup>. В органической фазе гидратированный гидроксоний сольватируется молекулами органического растворителя, которые присоединяются к молекулам воды силами водородной связи. Так как каждая из молекул воды периодически становится ионом гидроксония, органический растворитель образует более прочные связи, чем связи в системе вода — органический растворитель. В результате образуется структура типа (X):



Схема, конечно, в значительной степени условна. Часть мест во втором слое может быть занята и молекулами воды; в системах с дефицитом воды молекулы растворителя могут вытеснить воду и из первого слоя ( $n < 4$ ). Большую роль здесь играет природа растворителя, в первую очередь координационная способность, которую определяют основность и стерическая доступность активного кислородного атома. Степень гидратации или сольватации зависит от степени диссоциации кислоты в органической фазе, определяемой как силой кислоты, так и природой органической фазы (диэлектрическая проницаемость).

Большую роль играет активность воды в равновесной водной фазе. Гидратное число 4 (или выше 4) может быть оптимальным в относительно разбавленных растворах сильных кислот. С ростом концентрации кислоты в водной фазе активность воды уменьшается; при этом должна уменьшаться и степень гидратации протона. В связи с этим следует ожидать, что гидратные числа экстрагируемых соединений не будут постоянными, но могут уменьшаться с ростом равновесной концентрации кислоты в водной фазе. При высоких концентрациях кислоты гидратное число может понизиться и до единицы, т. е. останется негидратированный гидроксоний. Рассматриваемый механизм предусматривает, что сольватные числа могут быть, конечно, больше единицы и могут изменяться под влиянием различных факторов. Прежде всего, сольватные числа должны быть связаны с гидратными числами; вероятно, чем меньше молекул воды гидратируют гидроксоний, тем меньше мест для присоединения растворителя. Поэтому сольватные числа также могут, например, уменьшаться с ростом равновесной концентрации кислоты в водной фазе.

Рассматриваемая структура катионной части указывает на то, что сольватные и гидратные числа — величины переменные, зависящие от многих факторов, а вся катионная часть — достаточно лабильное образование.

### 3. ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ ОБ ЭКСТРАКЦИИ СИЛЬНЫХ КИСЛОТ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ГИДРАТНО-СОЛЬВАТНОГО МЕХАНИЗМА

Экспериментальные данные об экстракции сильных кислот хорошо согласуются с изложенными представлениями.

Рассмотрим литературные данные о гидратных и сольватных числах. Будем считать, что сильные кислоты экстрагируются в виде соединений с общей формулой  $\text{HA} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot mS$ , где А — анион кислоты, S — молекула органического кислородсодержащего растворителя.

Имеющиеся в литературе сведения указывают на то, что экстракция сильных кислот кислородсодержащими растворителями сопровождается связыванием молекулы кислоты в органической фазе с несколькими (реже — с одной) молекулами органического растворителя ( $m \geq 1$ ). Сольватное число, по крайней мере в ряде случаев, уменьшается с ростом равновесной концентрации кислоты в водной фазе. В абсолютном большинстве случаев экстракция сильных кислот сопровождается извлечением воды в органическую фазу ( $n > 0$ ), причем число молей воды на моль кислоты в равновесной органической фазе тоже уменьшается с ростом равновесной концентрации кислоты в водной фазе.

Приведем некоторые примеры. По данным Секерского и Гвоздзя<sup>11</sup>, при экстракции хлорной кислоты из разбавленных растворов 100%-ным трибутилфосфатом (ТБФ) гидратное число равно 4. При увеличении концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе гидратное число постепенно уменьшается. Сольватное число также зависит от концентрации кислоты (определенено по наклону графика зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации ТБФ в органической фазе). В области низких концентраций  $\text{HClO}_4$  наклон \* равен примерно трем, в области высоких концентраций — единице. Близкие данные были получены для той же системы Кертесом<sup>20</sup>; показано, что с ростом концентрации  $\text{HClO}_4$  в исходной и соответственно в равновесной водной фазе сольватное и гидратное числа уменьшаются (определялись методом физико-химического анализа с использованием в качестве «свойств» плотности, вязкости, изменений объемов и электропроводности). Так, гидратное число, по данным<sup>20</sup>, уменьшается от 4 до 1. К подобным же результатам пришли Шевченко, Шилин и Соловкин<sup>21</sup>; сольватное число  $\text{HClO}_4$  в ТБФ, по их данным, уменьшается с ростом концентрации кислоты в водной фазе (от 3,4 до 1 при изменении концентрации кислоты от 0,1 до 3 M). Аналогичные данные о сольватации хлорной кислоты в ТБФ получены Фоминым и Майоровой<sup>22</sup> ( $m=4$  и уменьшается при повышении концентрации кислоты).

Значения  $n > 0$  и  $m \geq 1$ , а также уменьшение степени гидратации и сольватации с ростом концентрации кислоты показаны для систем  $\text{HCl} - \text{TBФ} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>23</sup>,  $\text{HCl}$  — дизопропиловый эфир —  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>24</sup>,  $\text{HBr} - \text{TBФ} - \text{H}_2\text{O}$ <sup>25</sup>. В случае сильной комплексной кислоты  $\text{HFeCl}_4$  и дизопропилового эфира гидратное число также больше нуля и уменьшается, по данным Мейерса, Мецлера и Свифта<sup>26</sup>, с ростом концентрации соляной кислоты в водной фазе. Об уменьшении сольватного числа в системе  $\text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{TBФ} - \text{H}_2\text{O}$  говорят, по-видимому, данные Шпеккера и Кремера<sup>27</sup>; при концентрации соляной кислоты в водной фазе 4, 5, 7 и 9 M сольватное число равно, соответственно, 2,9; 2,4; 2,1 и 1,9.

Даймонд и Так<sup>8,9</sup> указывали на закономерность гидратного числа 4 при экстракции сильных кислот (гидратированный третямя молекулами воды гидроксоний). Действительно, это число встречается часто; к тем данным, которые уже приводились, можно добавить данные о гидратном числе 4,0—4,5 для  $\text{HClO}_4$   $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  в дигидроцианолизолье, дизопропилкетоне и ТБФ<sup>28</sup>, для  $\text{HFeCl}_4$  в дизопропиловом эфире<sup>29—31, 34</sup>. Однако существенно еще раз подчеркнуть непостоянство гидратного числа (как факт более важный), о чем говорят, в частности, приведенные здесь данные.

На лабильность катионной части экстрагирующихся соединений указывают и другие данные, например, результаты опытов<sup>5</sup> по изучению влияния ряда факторов на ИК-спектры экстрактов с железом и соляной

\* Здесь и далее «наклоном» сокращенно назван угловой коэффициент (тангенс угла наклона) соответствующей прямой.

кислотой. При нагревании и облучении УФ-лучами экстрактов спектры указывают на уменьшение степени связывания органического растворителя; вода, напротив, связывается в большей мере. Это проявляется в том, что полосы поглощения связанной группы С=О уменьшаются, а полосы свободной С=О растут; соответствующим образом изменяются полосы, приписываемые свободной в связанной воде (область валентных колебаний). Во времени происходят, по-видимому, изменения иного характера: растворитель связывается в большей степени (данные для воды не позволяют сделать однозначного вывода).

На нестабильность катионной части указывают некоторые данные об образовании трехфазных систем. В ряде случаев, особенно при использовании высококонцентрированных растворов кислот, органическая фаза разделяется на две, одна из которых содержит большую часть экстрагированного вещества.

Две органические фазы образуются, например, при экстракции железа динизопропиловым эфиром<sup>26, 32-34</sup>. Фазы различаются числом молекул воды на атом железа, в остальном они идентичны<sup>33</sup>. Лорин и другие<sup>34</sup> показали, что именно вода является определяющим фактором в образовании двух эфирных фаз; они считают, что экстракционная система с двумя эфирными фазами аналогична системе  $\text{HFeCl}_4$  — эфир, которая имеет недостаточное количество воды для того, чтобы образовался гомогенный раствор. Две эфирные фазы возникают при высокой концентрации соляной кислоты в водном растворе (выше 8 M); в этих условиях уже практически нет «свободной» воды — вся вода используется для гидратации ионов; соляная кислота действует как дегидратирующий агент. При этом понижается степень гидратации протона, образуются различные гидраты, которые и дают разделяющиеся слои. По данным Лорина и других<sup>34</sup>, две фазы образуются и тогда, когда к отдельенному экстракту (динизопропиловый эфир — железо) добавить хлористый натрий, который выступает как дегидратирующий агент.

Три фазы образуются в ряде случаев и при экстракции простых кислот. Можно привести пример экстракции соляной кислоты неразбавленным ТБФ<sup>23</sup>. Гомогенный равновесный экстракт, отделенный от равновесного водного слоя, через несколько дней разделяется на два слоя. Оказалось, что во времени происходит дегидратация<sup>35</sup>: при экстракции из 12,15 M HCl вначале образуется комплекс  $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBФ}$ , а при стоянии появляется  $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{TBФ}$ . Три фазы возникают при экстракции хлорной кислоты растворами ТБФ в «керосине» (смесь предельных высококипящих углеводородов, перегоняющихся в интервале 182—222°,  $d^{25}=0,743$ )<sup>36</sup>. Использовалась 0,49 M  $\text{HClO}_4$  и широкий интервал концентраций ТБФ; интересно, что при использовании бензола в качестве разбавителя третья фаза не образуется. Три фазы наблюдались в системе  $\text{HNO}_3$ —ТБФ— $\text{H}_2\text{O}$  — мепазин<sup>37</sup>; однако в данном случае это вызвано, вероятно, другими причинами. Здесь играет роль образование безводного комплекса  $3\text{HNO}_3 \cdot \text{TBФ}$ , не растворимого ни в водной, ни в органической фазах.

Рассмотрим теперь вопрос о зависимости экстракции от концентрации водородных ионов. Поскольку речь идет об экстракции кислот, т. е. мы имеем дело с экстрагирующими соединениями, в состав которых входит водородный ион, то, в соответствии с законом действия масс, коэффициенты распределения должны возрастать с ростом концентрации ионов  $\text{H}^+$  в равновесной водной фазе. Обычно экстрагируются одноосновные кислоты, и, следовательно, между  $\lg D$  ( $D$  — коэффициент распределения) и  $\lg [\text{H}^+]$  должна быть линейная зависимость с угловым коэффициентом, равным единице. Вдовенко и Кривохатский<sup>38</sup> показали,

например, что такая зависимость наблюдается при экстракции железа из солянокислых растворов дизобутилсульфидом, Хоррокс и Войт<sup>39</sup> наблюдали такую зависимость при экстракции трехвалентного таллия динопропиленовым эфиrom. Второй фактор, имеющий при этом значение, заключается в уменьшении активности воды с ростом равновесной концентрации кислоты в водной фазе (за счет связывания воды протонами). Если речь идет о комплексных кислотах, то уменьшение активности воды способствует, в частности, образованию экстрагируемых комплексных анионов, например  $\text{FeCl}_4^-$ . Это обстоятельство определенно способствует росту коэффициентов распределения.

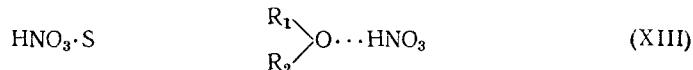
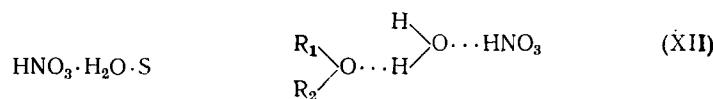
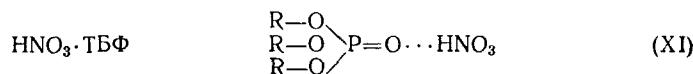
Нет основания приписывать факт зависимости экстракции от концентрации ионов  $\text{H}^+$  повышающейся устойчивости оксониевых катионов. Считают, что оксониевые катионы должны быть устойчивы лишь в очень концентрированных по иону  $\text{H}^+$  растворах, между тем экстракция кислот проходит нередко и из слабокислых растворов. Это не противоречит двум отмеченным выше факторам, но не согласуется с оксониевым механизмом. Трехвалентный таллий, например, экстрагируется из солянокислых растворов эфирами при концентрации  $\text{HCl}$  меньше 1 M. Вообще, для комплексных кислот положение восходящей ветви кривой экстракции в значительной мере определяется не только (или даже, может быть, не столько) концентрацией водородных ионов, но и условиями, благоприятствующими образованию комплексного аниона (константа устойчивости, концентрация лиганда, природа растворителя). По-видимому, хлоридные комплексы таллия или золота экстрагируются при более низких концентрациях  $\text{HCl}$ , чем, например, комплексы галлия или железа, прежде всего потому, что их хлоридные комплексы типа  $\text{MCl}_4^-$  значительно прочнее. Заметим попутно, что если бы решающую роль играл факт образования оксониевых соединений, то, как отмечали Гринберг и Ложкина<sup>40</sup>, более сильные кислоты должны были бы экстрагироваться, при прочих равных условиях, лучше. Однако это не совсем так.

С точки зрения рассматриваемого механизма находит свое объяснение установленный Лориным и другими<sup>34</sup> и подтвержденный Фоминым и Моргуновым<sup>41</sup> факт нерастворимости безводной  $\text{HFeCl}_4$  в безводных эфирах (растворение происходит лишь после добавления примерно пяти молекул воды на атом железа). В безводных кетонах  $\text{HFeCl}_4$  растворяется<sup>42</sup>; несмотря на это экстракция  $\text{HFeCl}_4$  кетонами происходит с участием воды.

#### 4. ОБ ЭКСТРАКЦИИ КИСЛОТ СРЕДНЕЙ СИЛЫ

Кислоты средней силы не всегда образуют ион гидроксония даже в водной фазе, тем более мала вероятность существования этого иона в органической фазе. Вода связана с такими кислотами-связями типа водородных и некоторые растворители легко вытесняют эту воду\* (в особенности в тех условиях, когда активность воды в системе невелика). Так, например, азотная кислота экстрагируется таким исключительно основным растворителем, как трибутилfosфат, в виде безводных сольватов даже при низких концентрациях кислоты (во всяком случае, если присоединение идет через фосфорильный атом кислорода ТБФ). По этому вопросу имеется обширная литература (см., например,<sup>43, 44</sup>). Менее основные растворители могут и не вытеснять воду; тогда экстрагируются гидратированные сольваты. Образующиеся с азотной кислотой экстрагируемые соединения можно представить формулами (XI) — (XIII):

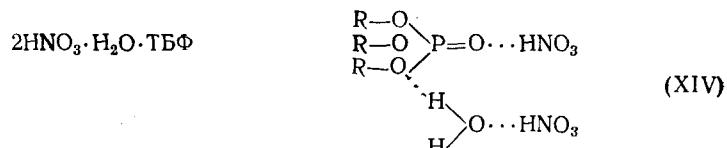
\* Об этом см.<sup>28</sup>.



Приведем некоторые примеры. По данным Фомина и Масловой<sup>45, 46</sup>, в случае этилпропилового, дипропилового и дибутилового эфиров азотная кислота экстрагируется (при не очень высоких концентрациях) в виде гидратированных и частично в виде безводных сольватов. Концентрации безводных сольватов становятся ощущимыми лишь при концентрациях больше 6 M для этилпропилового и больше 4 M для дипропилового эфиров; в случае дибутилового эфира уже при низких концентрациях HNO<sub>3</sub> одновременно извлекаются оба сольвата. В состав комплексов всегда входит не более одной молекулы эфира и воды. Уменьшение степени гидратации с ростом концентрации кислоты понятно из всего изложенного выше. Близкие данные для системы HNO<sub>3</sub> — H<sub>2</sub>O — дибутиловый эфир получили Вдовенко, Суглобов и Скобло<sup>47</sup>, а также Вдовенко и Кривохатский<sup>48</sup>. Они показали, в частности, что степень гидратации азотной кислоты в фазе эфира составляет 0,6 молекулы воды на одну молекулу HNO<sub>3</sub> в интервале концентраций 0—1,5 молей HNO<sub>3</sub> на 1 кг растворителя и 0,15 молекулы в интервале 3—6 моль/кг. Дробные значения гидратного числа указывают на одновременное извлечение безводного сольвата и моногидрата.

Вдовенко и Алексеева<sup>49</sup> показали, что степень гидратации азотной кислоты в фазе дибутилового эфира диэтиленгликоля (дибутилцеллозольва) при низких концентрациях HNO<sub>3</sub> (до 1,5 M) равна 1,75 и зависит от концентрации HNO<sub>3</sub> в водной фазе. Так<sup>50</sup> нашел, что азотная кислота экстрагируется дибутиловым эфиром этиленгликоля (дибутилкарбитолом) в виде моногидрата (по-видимому, до 7 M HNO<sub>3</sub> в равновесной водной фазе). Он предположил, что между гидратом кислоты и растворителем образуется комплекс типа (XII), основанный на водородных связях.

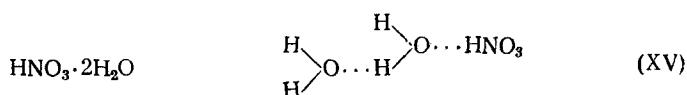
Интересно отметить, что если азотная кислота присоединяется не только к фосфорильному атому кислорода трибутилфосфата, но и к значительно менее основному эфирному атому кислорода, то эти дополнительные молекулы кислоты присоединяются, по-видимому, через воду. Это происходит при достаточно высоких концентрациях азотной кислоты в равновесной органической фазе, причем лишь после того, как полностью насыщены фосфорильные атомы кислорода молекулы ТБФ\*. Образующиеся при этом комплексы можно представить следующей формулой:



\* Имеется и другое объяснение этого явления (см. <sup>51</sup>).

Польские авторы<sup>37</sup> нашли, что молекула ТБФ может присоединять до четырех молекул  $\text{HNO}_3$  (заняты все кислородные атомы). Аналогичное явление происходит, по-видимому, и с другими растворителями.

Нужно отметить, что, очевидно, не существует гидратов азотной кислоты (в экстрактах), которые содержали бы более одной молекулы воды. Это легко можно объяснить слабой связью воды с кислотой: единственная молекула воды, которая может присоединиться к водородному атому кислоты, слабо поляризована и не может образовать прочных связей с другими молекулами воды. Но даже если она их и образует (формула XV), то такие соединения едва ли экстрагируются, поскольку они не могут быть прочно сольватированы органическим растворителем. Действительно, молекулы воды второго гидратного слоя должны быть практически не поляризованы, и здесь, конечно, нет никакой миграции протона, потому что протон как таковой отсутствует:



Сильные кислоты иногда могут оказаться в условиях, когда они будут вести себя подобно кислотам средней силы. Соляная кислота, например, при экстракции ее из высококонцентрированных растворов растворителями не очень основными и со сравнительно низкой диэлектрической проницаемостью может, по-видимому, извлекаться в виде безводного сольвата. Это имеет место в случае дибутилового эфира<sup>42, 52</sup>. Однако для сильных кислот это редкий случай.

Непосредственная связь органического растворителя с водородным атомом кислоты, осуществляемая в небольшом числе безводных сольватов, как легко видеть, имеет мало общего с образованием оксониевого катиона. В самом деле, здесь нельзя говорить о присоединении протона, его по существу нет в данном случае; образуются соединения молекулярного типа.

Резюмируя, следует отметить, что в подавляющем большинстве случаев экстракция кислот сопровождается экстракцией воды. Эта вода одновременно связана с катионом (протоном или гидроксонием) и молекулами органического растворителя. Последние находятся в слое, более отдаленном от катиона, чем молекулы воды. Таким образом, если речь идет о характере участия органического растворителя, то определяющим является взаимодействие растворителя с водородным атомом гидратной воды.

Сравнительно редко растворитель присоединяется к водородному атому кислоты. Это происходит, когда кислота слабо диссоциирована в органической фазе (слабые кислоты или низкая диэлектрическая проницаемость органической фазы) и (или) когда активность воды очень мала, например, в результате связывания присутствующими в системе ионами. При этом образуются молекулярные соединения со связями типа водородной.

## 5. О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЬВАТНОГО ЧИСЛА ПО ДАННЫМ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ

Для определения сольватного числа экстрагирующихся соединений часто применяется метод, основанный на изучении зависимости коэффициентов распределения от концентрации активного растворителя в инертном разбавителе. По-видимому, впервые этот метод был исполь-

зован Пеппардом<sup>53</sup>. Существо метода сводится к использованию выражения, которое можно вывести на основе закона действия масс:  $D = A[S]^m$ . Здесь  $D$  — коэффициент распределения,  $[S]$  — равновесная концентрация свободного активного растворителя в органической фазе,  $m$  — сольватное число и  $A$  — постоянная. Поскольку это выражение представляет собой уравнение прямой ( $\lg D = \lg A + m \lg [S]$ ), значение  $m$ , численно равное угловому коэффициенту прямой, находят обычно графически. Необходимым условием применения метода является постоянство всех прочих условий, в первую очередь состава равновесной водной фазы. Использование рассматриваемого способа предполагает, что коэффициенты активности растворителя и сольвата равны единице.

При применении этого метода нередко возникают трудности. Метод обычно применим лишь в области сравнительно малых концентраций активного растворителя. Отклонения от линейности ( $\lg D = f \lg [S]$ ) при повышенных концентрациях растворителя связывают<sup>54</sup> с отклонением от идеальности (изменение коэффициентов активности растворителя и сольвата).

Иногда наблюдаются отклонения от линейности даже при небольших концентрациях растворителя. Например, это наблюдали Звягинцев и Захаров-Нарциссов<sup>55</sup> при изучении сольватного числа золото(I)цианистой кислоты в системе вода — циклогексанон (или амиловый спирт) — бензол; с изменением концентрации циклогексанона в бензоле от 0,3 до 5М «сольватное число» возрастает от 1 до 6. Влияние концентрации ТБФ в разбавителе на сольватное число ряда кислот отмечали Кертес и Кертес<sup>20</sup>, влияние концентрации циклогексанона на сольватное число кислот  $\text{HNbF}_6$  и  $\text{HTaF}_6$  — Горощенко и Бабкин<sup>56</sup>. По данным Фомина и Моргунова<sup>42</sup>,  $\text{HFeCl}_4$  экстрагируется неразбавленным метилгексилкетоном из солянокислого раствора определенной концентрации в виде пентасольвата, а раствором метилгексилкетона в бензоле — в виде три- (или тетра-) сольвата.

Отклонения от аддитивности в системах  $\text{HNO}_3$  — некоторые простые эфиры —  $\text{C}_6\text{H}_6$  —  $\text{H}_2\text{O}$  наблюдали Маслова и Фомин<sup>45</sup>. Разбавление этилпропиолового и дипропиолового эфиров бензолом несколько снижает их «удельную экстракционную способность» (количество экстрагированного вещества на моль активного растворителя).

Зачастую «наклон» зависит и от природы разбавителя. Это относится, например, к системе  $\text{HClO}_4$  — ТБФ — разбавитель —  $\text{H}_2\text{O}$ , изученной Шевченко, Шилиным и Соловкиным<sup>21</sup>. Кэзи, Мэддок и Тенч<sup>57</sup> изучали состав сольватов, образуемых железом при экстракции 2,4-диметилпентанолом-3, и показали, что «наклон» различен в зависимости от разбавителя (гептан, бензол,  $\text{CCl}_4$ ).

В свете рассмотренных выше представлений о механизме экстракции трудности применения метода наклона для определения сольватного числа сильных кислот (простых и комплексных) кажутся вполне объяснимыми. Более того, признание гидратно-сольватного механизма в качестве основного при экстракции сильных кислот влечет за собой вывод, что данный графический метод, строго говоря, вообще не применим для изучения сольватного числа экстрагирующихся кислот.

Рассмотрим это подробнее. Если органический растворитель присоединяется через воду, то сольватное число должно быть связано с гидратным числом. Приведенные выше данные об изменении гидратного и сольватного чисел с ростом кислотности, по-видимому, подтверждают это. Но остается ли гидратное число постоянным при изменении концентрации активного растворителя? Общие соображения и имеющиеся экспериментальные данные указывают на то, что гидратное число должно зависеть от концентрации растворителя.

В самом деле, степень гидратации зависит, как было отмечено, от степени диссоциации кислоты в органической фазе. В свою очередь, степень диссоциации данной кислоты определяется свойствами (составом) органической фазы, возрастая с увеличением диэлектрической проницаемости последней. Увеличение концентрации активного растворителя в инертном разбавителе сопровождается увеличением диэлектрической проницаемости и степени диссоциации кислоты в органической фазе. Это должно приводить к росту гидратного числа. Не исключено также, что гидратное число связано с общим содержанием «свободной» воды в органической фазе и изменяется с ростом концентрации кислоты в органической фазе, т. е. в конечном счете, с ростом концентрации активного растворителя. Таким образом, по мере увеличения концентрации активного растворителя степень гидратации может изменяться. Естественно, что природа разбавителя также должна оказывать влияние на степень гидратации.

Приведем некоторые относящиеся сюда данные, указывающие на правильность соображений об изменении степени гидратации. Маслова и Фомин<sup>45</sup> показали, что с ростом концентрации этилпропилового и дипропилового эфиров в бензоле доля гидратированных сольватов растет; для менее активного и хуже растворяющего воду дубутолового эфира наблюдается обратная картина<sup>46</sup>. Фомин и Моргунов<sup>42</sup> показали, что соляная кислота экстрагируется из 7—8 M HCl метилгексилкетоном в виде HCl·3H<sub>2</sub>O·S; с разбавлением же метилгексилкетона бензолом степень гидратации уменьшается; в весьма разбавленных растворах кетона экстракция идет без воды. Аналогичная картина наблюдается при экстракции HFeCl<sub>4</sub> метилгексилкетоном: чистым кетоном экстрагируется HFeCl<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O·5S (конечно, при определенной кислотности), раствором кетона в бензоле — HFeCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O·(3—4)S.

Изменение степени гидратации с ростом концентрации активного растворителя может привести к изменению сольватного числа, как это и видно на последнем примере. Это изменение и объясняет неприменимость рассматриваемого метода в некоторых из приведенных в начале этого раздела случаях.

Признание гидратно-сольватного механизма в качестве основного позволяет высказать мнение, что сами численные значения сольватных и гидратных чисел в какой-то мере теряют смысл. Во всяком случае, эти числа характеризуют систему только в определенных конкретных условиях (концентрация кислоты и активного растворителя, природа разбавителя и др.).

## 6. ОБ ЭКСТРАКЦИИ СОЛЕЙ

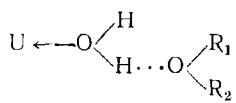
В этом разделе речь идет о солях, образованных анионами простых и комплексных кислот с катионами металлов. Вопрос об экстракции солей комплексных кислот частично обсуждал Даймонд<sup>8</sup>.

Уже говорилось о том, что поскольку взаимодействие ион — вода сильнее взаимодействия ион — органический растворитель, иону выгоднее перейти в органическую фазу вместе со своей первичной гидратной оболочкой. В органической фазе гидратированный ион должен быть сольватирован молекулами органического растворителя. Иногда, по-видимому, вода может вытесняться органическим растворителем с образованием структуры, в которой растворитель координирован непосредственно к атому металла.

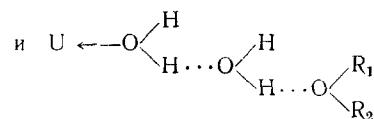
Механизм связи растворителя с металлом через воду установлен для случая экстракции уранилнитрата не слишком основными органиче-

скими растворителями. Данные об этой хорошо изученной системе заслуживают подробного рассмотрения.

Мысль о том, что между атомом водорода гидратной воды и атомом кислорода органического растворителя при экстракции уранилнитрата эфиром может образоваться водородная связь, высказали Глюкауф и Маккей<sup>58</sup>. Это предположение было затем доказано работами Рыскина и др.<sup>59</sup> и особенно Вдовенко и сотрудников<sup>12, 60–65</sup>, в которых показано, что две молекулы воды входят во внутреннюю сферу комплекса (координированы непосредственно с ураном). К этим сильно поляризованным в поле урана молекулам воды посредством водородных связей присоединяются молекулы органического растворителя. В ряде случаев гидратное число больше двух, но «лишние» молекулы воды находятся во втором гидратном слое, и к ним уже присоединяется органический растворитель. Образующиеся структуры таковы:



(XVI)



(XVII)

Как отмечали Вдовенко и Суглобова<sup>60</sup>, молекулы воды, входящие во внутреннюю сферу, сильно деформируются и приобретают кислотные свойства. Молекулы растворителя обладают свойствами основания, поэтому они могут взаимодействовать с координированной водой.

Степень гидратации уранилнитрата зависит, как показали Вдовенко и Смирнова<sup>62</sup>, от природы органической фазы, т. е. природы активного растворителя, его концентрации в разбавителе и природы разбавителя. «Удельная экстракционная способность» растворителя падает с разбавлением его инертным разбавителем, причем степень падения изменяется в ряду  $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3$ ; авторы связывают это с изменением степени гидратации соли. Гидратное число уменьшается с уменьшением концентрации активного растворителя, причем природа последнего играет существенную роль. В случае растворителей с заметными протоноакцепторными свойствами, в которых растворима вода, это понижение больше, чем в случае слабых протоноакцепторов, в которых вода плохо растворима. Степень гидратации в неразбавленных растворителях также связана с природой растворителя; для диэтилового эфира, метилбутират, этилбутират и дигидрофенилэтилбутират гидратное число равно соответственно 4; 4; 3,3 и 2,5. Степень гидратации зависит, как легко видеть, от протоноакцепторной способности растворителя.

Безводный уранилнитрат нерастворим в простых эфирах, но растворяется в кетонах, сложных эфирах и спиртах<sup>63</sup>. Таким образом, непосредственное присоединение растворителя к атому урана, очевидно, возможно, но в реальных условиях экстракции присоединение идет только через воду. Мы имеем дело с системой, напоминающей по своему поведению систему с  $\text{HFeCl}_4$ .

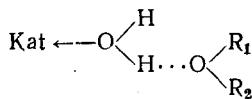
Очень активные растворители вытесняют воду из внутренней сферы уранил-иона. Известно, что трибутилfosфат (ТБФ) экстрагирует безводный уранилнитрат; две молекулы ТБФ попадают на места, обычно занимаемые двумя молекулами воды (состав сольвата  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{ TBF}$ ). Однако перхлорат уранила экстрагируется, по данным Шевченко, Соловкина и Шилина<sup>66</sup>, в виде дигидрата с двумя или несколькими молекулами ТБФ. Это можно попытаться объяснить тем, что перхлорат-ионы создают стерические препятствия для молекул ТБФ, но не

воды. Возможно также, что замена аниона приводит к изменению плотности заряда на центральном атоме уранил-иона и в результате этого — к изменению степени связывания воды. Органический растворитель, снова связан в перхлорате, видимо, через воду.

Трехвалентное железо достаточно хорошо экстрагируется не только из солянокислых растворов, но и из растворов хлорида лития при почти полном отсутствии соляной кислоты; отношение Fe : Li в экстракте близко к единице. Железо экстрагируется, хотя и хуже, также из растворов  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2^{27}$ ,  $AlCl_3$ . По данным Шпеккера и Кремера<sup>27</sup>, при экстракции железа ТБФ из растворов  $CaCl_2$  в отсутствие кислоты (чтобы устранить конкуренцию  $HFeCl_4$ ) отношение Fe : Ca в органической фазе при низких и средних концентрациях  $CaCl_2$  близко к двум, а в области высоких концентраций — к единице. В экстрактах железо существует в виде  $FeCl_4^-$ . Можно предположить, что в первом случае экстрагируется в основном  $Ca(FeCl_4)_2$ ; во втором — смесь  $Ca(FeCl_4)_2$  и  $CaCl_2$ .

Системы  $FeCl_3-LiCl$  — сложный эфир изучены подробнее<sup>3-5</sup>. В ИК-спектрах экстрактов наблюдалось практически такое же смешение полосы валентных колебаний группы C=O растворителей, как для солянокислых растворов. Это указывает на связывание органического растворителя в экстракте. Во времени спектр растворов претерпевает такие же изменения, как и в случае солянокислых растворов: аналогично спектр изменяется при нагревании и облучении УФ-лучами. Таким образом, и в случае растворов  $LiCl$  органический растворитель входит, по-видимому, в состав экстрагирующихся соединений. Поскольку, как было показано, вода тоже связана, механизм присоединения органического растворителя можно считать аналогичным рассмотренному выше.

В механизме экстракции кислот и уранилнитрата, а также как будто бы солей  $HFeCl_4$  есть общие стороны. Очевидно, во всех случаях осуществляется структура общего типа



(XVIII)

В некоторых (сравнительно редких) случаях вода отсутствует.

Такого рода механизм не должен быть привилегией рассмотренных выше катионов. Он, очевидно, может осуществляться, когда катион достаточно сильно связывает воду, а общее количество воды в системе не настолько велико, чтобы она могла образовать второй, третий и т. д. гидратные слои. Последнее достигается в системах с высокой концентрацией катионов, связывающих воду. Другим условием является способность органического растворителя к образованию водородных связей с молекулой воды.

Не исключено, что соединения с «промежуточной» водой могут экстрагироваться при прочих равных условиях даже легче, чем безводные. Известно, что большую роль играют размеры катиона. Переход из водной фазы в органическую оказывается облегченным для крупных ионных форм, а такими являются гидратированные формы. Нужно также отметить, что эти формы, в которых вода экранирована органическими молекулами, в значительной степени теряют свою гидрофильность.

Что касается аниона экстрагируемой ионной пары, то здесь соображения о размерах особенно важны. Для данного катиона (при равном заряде аниона) соль должна экстрагироваться тем легче, чем крупнее

анион\*. Известно, что анионы слабо гидратированы. Это связано с тем, что молекула воды изогнута; к катиону металла молекула воды ориентируется атомом кислорода, где сосредоточен отрицательный полюс диэлектрического поля молекулы, и поэтому к ион-дипольному взаимодействию прибавляется донорно-акцепторное. К аниону же молекула воды ориентируется атомами водорода, взаимодействие в этом случае только ион-дипольное. Это взаимодействие усиливается с ростом заряда аниона. В результате хорошо экстрагируются только однозарядные анионы, двухзарядные экстрагируются уже слабо, а трехзарядные почти совсем не экстрагируются кислородсодержащими растворителями.

Таким образом, в принципе должны как будто бы экстрагироваться любые соли, если катион способен сильно связывать воду, анион имеет малый заряд и не слишком малый размер, а органический растворитель обладает достаточной донорной способностью. Соли с крупными ионными формами могут экстрагироваться и некоординирующимися растворителями, имеющими высокое значение диэлектрической проницаемости. Имеются две противоположные тенденции: при использовании координирующихся растворителей лучше экстрагироваться должны соли с небольшими катионами, способными к значительной сольватации (например,  $\text{Li} > \text{Cs}$ ), при использовании некоординирующихся растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью экстракция должна улучшаться, наоборот, с ростом размеров катиона ( $\text{Li} > \text{Cs}$ )<sup>9</sup>.

На практике оба фактора действуют одновременно, но иногда указанные тенденции выражены очень ясно. Приведем в качестве примера данные Бойда и Ларсона<sup>67</sup> об экстракции семивалентного технеция из 1M растворов нитратов трибутилфосфатом и из 1M растворов хлоридов нитрометаном (табл. 1).

Приведем другие экспериментальные данные об экстракции солей. Хлорид натрия очень плохо экстрагируется ТБФ, но перхлорат натрия извлекается 2,3M раствором ТБФ в бензоле из 3M раствора  $\text{NaClO}_4$  с коэффициентом распределения 0,068<sup>21</sup>; перхлорат лития будет экстрагироваться, по-видимому, еще лучше. Болдуин, Хиггинс и Солдано<sup>68</sup> изучили распределение ряда галогенидов щелочных металлов между водным раствором и трибутилфосфатом и определили равновесное количество воды в органической фазе. Все галогениды, как было показано, переходя в органическую fazу, увлекают за собой воду. Количество воды в органической fazе зависит от природы катиона, уменьшаясь в ряду  $\text{H} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ . Гидратное число зависит и от аниона. Порядок экстрагируемости таков:  $\text{HJ} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ;  $\text{LiJ} > \text{LiBr} > \text{LiCl}$ ;  $\text{HX} > \text{LiX} > \text{NaX} > \text{KX} > \text{CsX}$ . Степень экстракции возрастает с ростом концентрации галогенида в водной fazе; даже  $\text{LiCl}$  при концентрации его в водной fazе, равной 13 молям на 1 кг воды, экстрагируется в количестве, отвечающем его концентрации в равновесной органической fazе порядка

ТАВЛИЦА I  
Экстракция технеция из 1M растворов солей трибутилфосфатом и нитрометаном

Трибутилфосфат, 1M нитрометановые растворы Тс	D	Нитрометан, 1M хлоридные растворы Тс	D
H	28,3	Li	0,55
Li	14,7	Na	1,2
$\text{NH}_4$	4,6	H	1,6
Na	2,2	K	2,1
K	1,1	Rb	2,5
Ca	15,6	Cs	3,7
Cu	5,4		
Al	4,4		

\* Большую роль здесь играет диэлектрическая проницаемость органической фазы. Подробнее см. об этом в<sup>9</sup>.

ка 1 моль на 1 кг ТБФ (т. е. с коэффициентом распределения, близким к 0,1). Чтобы не было сомнений в том, может ли экстракция солей быть значительной, подчеркнем, что LiJ экстрагируется ТБФ даже лучше, чем соляная кислота. Легко установить, что эти данные неплохо коррелируются с изложенными представлениями.

При использовании основных кислородсодержащих растворителей (что мы в основном и рассматриваем здесь) соли экстрагируются, как правило, хуже, чем соответствующие кислоты\*. Причина этого заключается в том, что молекулы гидратной воды связаны с катионами металлов обычно слабее, чем при экстракции кислот (положительный заряд катиона размазан и в гидратах нет миграции протона).

Интересно отметить, что еще Вернер высказывал мысль о возможности образования нескольких координационных сфер вокруг катиона. Согласно Вернеру, молекулы воды образуют координационную сферу вокруг катиона, в результате чего на «внутренней поверхности» сферы индуцируется отрицательный заряд, а «внешняя поверхность» приобретает положительный заряд и начинает вести себя как катион. Это позволяет образоваться второй сфере молекул воды, которая также несет индуцированный заряд. Этот процесс может повторяться несколько раз (цит. по<sup>69</sup>).

Если соль экстрагируется с «промежуточной» водой, «метод наклона» для определения сольватного числа может не дать удовлетворительного результата. Причины здесь те же, что и в рассмотренном выше случае кислот. Для безводного сольватного нитрата уранила с ТБФ определение сольватного числа методом наклона встречает меньше трудностей, чем для гидратированного перхлората уранила. Шевченко и другие<sup>21</sup> показали, что метод наклона неприменим к системе  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  — ТБФ —  $\text{H}_2\text{O}$  — разбавитель. Как уже указывалось, работами Вдовенко с сотрудниками показано, что степень гидратации нитрата уранила при экстракции простыми и сложными эфирами изменяется в зависимости от концентрации и природы разбавителя. Надо думать, что и сольватное число не остается при этом постоянным.

Укажем еще на одно обстоятельство. Иногда при изучении экстракции кислот в зависимости от концентрации водородных ионов постоянную ионную силу (т. е. концентрацию, например, хлоридов) поддерживают при помощи солей лития. Этого, видимо, делать не следует, поскольку сам литий способен экстрагироваться основными растворителями в большей степени, чем, например, Na или K. В результате получающиеся данные не отражают изучаемой зависимости. Отклонения должны быть особенно большими при низких концентрациях водородных ионов; при более высоких концентрациях преимущественно будет экстрагироваться кислота (например,  $\text{HFeCl}_4$ , а не соль  $\text{LiFeCl}_4$ ) и относительная ошибка уменьшится.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, М. Е. Зубрилина. ДАН, **145**, 100 (1962).
2. Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, И. И. Антилова-Каратаяева, Ю. И. Куценко, А. В. Калякин. Ж. неорг. химии, **7**, 1197 (1962).
3. И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, М. Е. Зубрилина. Там же, **7**, 2013 (1962).

\* Как показал Даймонд<sup>9</sup>, при использовании некоординирующихся растворителей с высокой диэлектрической проницаемостью положение может измениться.

4. И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, Там же, 8, 489 (1963).
5. Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, М. Е. Зубрилина, Там же, 8, 496 (1963).
6. Б. И. Кузнецов, ЖХХ, 27, 175 (1947).
7. Б. И. Кузнецов, Усп. химии, 23, 654 (1954).
8. D. G. Tuck, R. M. Diamond, Proc. Chem. Soc., 1958, 236.
9. R. M. Diamond, J. Phys. Chem., 63, 659 (1959).
10. R. M. Diamond, D. G. Tuck, Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 2, Interscience, New York — London, 1960, стр. 109.
11. S. Siekiersky, R. Gwozdz, Nukleonika, 5, 205 (1960).
12. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, В сб. Молекулярная спектроскопия, Ленинградский ун-т, Л., 1960, стр. 145.
13. Е. Мюллер, Новые воззрения в органической химии. Органическая химия для углубленного изучения, Перев. с нем., ИЛ, М., 1960, стр. 183.
14. E. Wicke, M. Eigen, T. Ackermann, Ztschr. Phys. Chem., N. F., 1, 340 (1954).
15. M. Eigen, В книге: Hydrogen Bonding, Pergamon press, London and ath., 1959, стр. 429.
16. M. Eigen, L. de Maeyer, Ztschr. Elektroch., 59, 986 (1955).
17. E. Gluecauf, Trans. Faraday Soc., 51, 1235 (1955).
18. R. P. Bell, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.
19. В. П. Васильев, Е. К. Золотарев, А. Ф. Капустинский, К. П. Мищенко, Е. А. Подгорная, К. Б. Яцимирский, ЖФХ, 34, 1763 (1960).
20. A. S. Kertes, V. Kertes, J. Appl. Chem., 10, 287 (1960).
21. В. Б. Шевченко, И. В. Шилин, А. С. Соловкин, Ж. неорг. химии, 3, 225 (1958).
22. В. В. Фомин, Е. П. Майорова, Там же, 5, 1100 (1960).
23. A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 104 (1960).
24. D. E. Campbell, A. H. Laurene, H. M. Clark, J. Am. Chem. Soc., 74, 6193 (1952).
25. A. S. Kertes, V. Kertes, Canad. J. Chem., 38, 612 (1960).
26. R. J. Myers, D. E. Metzler, E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., 72, 3767 (1950).
27. M. Specker, M. Cremer, Ztschr. anal. Chem., 167, 110 (1959).
28. D. G. Tuck, R. M. Diamond, J. Phys. Chem., 65, 193 (1961).
29. S. Kato, R. Ishii, Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), 36, 82 (1939).
30. J. Axelrod, E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., 62, 33 (1940).
31. D. E. Campbell, H. M. Clark, W. H. Bauer, J. Phys. Chem., 62, 506 (1958).
32. R. W. Dodson, G. J. Forney, E. H. Swift, J. Am. Chem. Soc., 58, 2573 (1936).
33. R. J. Myers, D. E. Metzler, Там же, 72, 3772 (1950).
34. A. H. Laurene, D. E. Campbell, S. E. Wiberley, H. M. Clark, J. Phys. Chem., 60, 901 (1956).
35. A. S. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 377 (1940).
36. Н. С. Повицкий, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, Ж. неорг. химии, 3, 222 (1958).
37. W. Kogak, C. Deptula, Nukleonika, 5, 63 (1960).
38. В. М. Вдовенко, А. С. Кривохатский, Ж. неорг. химии, 5, 745 (1960).
39. D. L. Haggards, H. F. Voigt, J. Am. Chem. Soc., 79, 2440 (1957).
40. А. А. Гринберг, Г. С. Ложкина, Ж. неорг. химии, 5, 738 (1960).
41. В. В. Фомин, А. Ф. Моргунов, Там же, 5, 1385 (1960).
42. В. В. Фомин, А. Ф. Моргунов, Доклад на Московском семинаре по экстракции, июнь 1961 г.
43. D. G. Tuck, J. Chem. Soc., 1958, 2783.
44. K. Alcock, S. S. Grimley, T. V. Healy, J. Kennedy, H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc., 52, 39 (1956).
45. Р. Н. Маслова, В. В. Фомин, Ж. неорг. химии, 6, 738 (1961).
46. В. В. Фомин, Р. Н. Маслова, Там же, 6, 481 (1961).
47. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, А. И. Скобло, Там же, 4, 2376 (1959).
48. В. М. Вдовенко, А. С. Кривохатский, Радиохимия, 1, 454 (1959).
49. В. М. Вдовенко, Н. А. Алексеева, Там же, 1, 450 (1959).
50. D. G. Tuck, J. Chem. Soc., 1957, 3202.
51. М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров, М. Е. Шуренкова, Ж. структ. химии, 2, 682 (1961).
52. В. В. Фомин, П. А. Загорец, А. Ф. Моргунов, И. И. Тертишник, Ж. неорг. химии, 4, 2276 (1959).
53. D. E. Peppard, J. Phys. Chem., 57, 294 (1953).
54. E. Hesford, E. E. Jackson, H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 279 (1959).

55. О. Е. Звягинцев, О. И. Захаров-Нарциссов, Ж. неорг. химии, 5, 124 (1960).
56. Я. Г. Горощенко, А. К. Бабкин, Доклад на Совещании по экстракции в аналитической химии, Москва, декабрь 1961 г.
57. A. Casev, A. G. Maddock, A. Tench, В книге: International Conference on Coordination Chemistry, London, 1959, стр. 166.
58. E. Gluecauf, H. A. C. McKay, Nature, 167, 594 (1950).
59. Я. И. Рыскин, В. И. Землянухин, А. А. Соловьева, Н. А. Дербенева, Ж. неорг. химии, 4, 393 (1959).
60. В. М. Вдовенко, И. Г. Суглобова, Там же, 3, 1403 (1958).
61. В. М. Вдовенко, И. Г. Суглобова, Там же, 3, 1573 (1958).
62. В. М. Вдовенко, Е. А. Смирнова, Рафохимия, 1, 521 (1959).
63. В. М. Вдовенко, И. Г. Суглобова, Д. Н. Суглобов, Там же, I, 637 (1959).
64. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, Е. А. Смирнова, Там же, 2, 296 (1960).
65. В. М. Вдовенко, Д. Н. Суглобов, ЖФХ, 34, 51 (1960).
66. В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, Ж. неорг. химии, 3, 1965 (1958).
67. G. E. Boyd, Q. V. Larson, J. Phys. Chem., 64, 988 (1960).
68. W. H. Baldwin, C. E. Higgins, B. A. Soldano, Там же, 63, 118 (1959).
69. Химия координационных соединений, под ред. Дж. Бейлара, пер. с англ., ИЛ, М., 1960, стр. 20.
70. И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, Совещание по экстракции в аналитической химии, 12—16 декабря 1961 г. Тезисы докладов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 3.
71. Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, И. И. Антипов-Каратеева, Ю. И. Куценко, М. Е. Зубрилина, Там же, стр. 17.
72. И. В. Серякова, Ю. А. Золотов, А. В. Калякин, Л. А. Грибов, М. Е. Зубрилина, Там же, стр. 18.

Институт геохимии и аналитической химии  
имени В. И. Вернадского АН СССР