

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ЭКСТРАКЦИОННОГО  
ВЫДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ*К. В. Троицкий*

Экстракционные процессы имеют весьма большое значение для радиохимии, неорганической и аналитической химии, а также для промышленности атомных расщепляющихся материалов и химической технологии. Вследствие этого установление механизма экстрагирования различных элементов представляет большой теоретический и практический интерес, так как дает возможность рационального подбора экстрагентов и нахождения оптимальных условий процесса. В некоторых случаях возможен коллоидно-химический механизм экстракционного извлечения ряда элементов. Некоторые элементы при переходе в органическую фазу могут экстрагироваться в виде высокодисперсных коллоидных частиц (амикроскопические золи).

Экстрагирование элементов по коллоидно-химическому механизму происходит вследствие уменьшения свободной поверхностной энергии системы при переходе гидрофобных коллоидных частиц из водной фазы в органическую и в первом приближении определяется разностью поверхностного натяжения на границе: водная среда — дисперсная фаза золя и эта дисперсная фаза — органический растворитель.

Таким образом хорошие экстрагенты, как правило, должны иметь сравнительно небольшую величину поверхностного натяжения ( $\gamma = 15—25 \text{ эрг/см}^2$ ). Однако это соотношение в действительности имеет более сложный характер.

Процесс экстрагирования заключается в интенсивном перемешивании водных растворов с органическим растворителем в присутствии воздуха. При этом водный раствор и органический растворитель разбиваются на мелкие капельки и образуются неустойчивые эмульсии, которые быстро разрушаются. Одновременно присутствующий воздух также образует мелкие пузырьки и в некоторой степени влияет на процесс экстрагирования. Высокодисперсные коллоидные частицы, переходящие в слой экстрагента, могут стабилизироваться вследствие адсорбции на них ориентированного монослоя молекул органического растворителя. Иногда для стабилизации необходимо применение некоторых ионогенных поверхностно-активных веществ.

В экстракционных процессах важную роль играют тонкие слои и пленки, образующиеся на поверхности раздела двух жидких фаз. В этих пленках проходят различные физико-химические процессы, которые играют значительную роль в экстракционных процессах (образование и устойчивость эмульсий и т. д.).

На границе раздела двух жидкостей в межфазной пленке наблюдается понижение межфазного натяжения в результате увеличения адгезии между двумя жидкими фазами<sup>1</sup>. Теоретические расчеты показывают, что в поверхностной пленке иногда возможно 1000—3000-кратное концентрирование вещества<sup>2</sup>.

Адсорбционные слои, обладающие структурой типа поверхностных гелей, образуют межфазные пленки, имеющие значительную упругость и механическую прочность. В этих слоях молекулы обладают некоторой подвижностью<sup>3, 4</sup>.

Некоторые неорганические коллоидно-растворимые вещества могут образовать пленки на границе раздела двух жидких фаз и являются стабилизаторами эмульсий<sup>5</sup>. В большинстве случаев при образовании коллоидных растворов вначале возникают шарообразные или бесформенные аморфные частицы, которые затем в процессе кристаллизации распадаются на более мелкие кристаллические частицы<sup>6</sup>, поэтому в момент образования коллоидных растворов золи имеют максимальную реакционную способность. Образование коллоидных растворов возможно в результате гидролиза, а также вследствие возникновения малорастворимых соединений и присутствия некоторых электролитов. Возможна также адсорбция некоторых элементов золями веществ, находящихся в растворе в виде примесей. Необходимо также отметить, что при увеличении времени хранения некоторых растворов наблюдается увеличение в них количества зольей.

Элементы (W, Mo, Nb, Ta, Ru, Zr, Po, Ce, La, Pb, Th, Sn, Ti, Y и др.), находящиеся в растворе в малых концентрациях, склонны к образованию коллоидных растворов, поэтому они могут экстрагироваться по коллоидно-химическому механизму. Радиоизотопы «без носителя» могут экстрагироваться вследствие образования истинных коллоидных растворов радиоизотопов или же адсорбируются на посторонних коллоидных носителях, после чего происходит их экстрагирование.

Ранее было выяснено, что на поверхности коллоидных растворов гидрозоль гидроксидов железа, хрома и алюминия образуются тонкие пленки<sup>7</sup>. Высказано предположение, что эти пленки образуются в результате поверхностной коагуляции зольей<sup>8</sup> и установлено, что поверхность водных растворов заряжена отрицательно вследствие ориентации диполей воды и преимущественной адсорбции анионов в поверхностном слое<sup>9</sup>.

В результате броуновского движения положительно заряженные коллоидные частицы золя выходят на поверхность, где они частично разряжаются и происходит коагуляция частиц с образованием поверхностной пленки. При этом вместе с зарядом снимается и гидратная оболочка коллоидной частицы<sup>10, 11</sup>.

На поверхности раздела гидрозоль — органический растворитель наблюдается более прочное закрепление коллоидных частиц, что связано с межфазным натяжением на поверхности коллоидная частица — жидкость<sup>12, 13</sup>. Установлено также, что при применении органического растворителя наблюдается изменение стабильности золя, что приводит к быстрой его коагуляции<sup>14</sup>.

Уже давно выяснено, что коагуляция зольей происходит под действием тех неэлектролитов, которые приводят к понижению диэлектрической постоянной среды<sup>15</sup>. Коагулирующее действие неэлектролита проявляется тем сильнее, чем значительнее уменьшение диэлектрической постоянной, вызываемое неэлектролитом на границе раздела фаз.

Коллоидные частицы будут концентрироваться на границе раздела жидкостей, если полярности жидкостей различны<sup>16</sup>. Таким образом, чем более разность диэлектрических постоянных водного раствора и неводной фазы, тем больше концентрируется коллоидных частиц на границе с органическим растворителем.

В зависимости от коагулирующей способности органических растворителей на поверхности раздела жидкостей образуется пленка различной толщины, причем неполярные жидкости дают наиболее толстую пленку. При переходе коллоидных частиц в органическую фазу уменьшается электрическое отталкивание, увеличивается плотность упаковки мицелл, а также происходит уплотнение структуры мицелл вследствие вытеснения из них воды. Тонкоизмельченные порошки (кварц, стекло,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. п.) образуют как стабильные, так и нестабильные суспензии в некоторых кетонах<sup>17</sup>. Известно также образование устойчивых суспензий некоторых соединений ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) в органических растворителях (толуол, бутилацетат и др.)<sup>18</sup>. Возможно получение устойчивых коллоидных растворов родамина Б в бензоле.

Следует полагать, что при увеличении степени дисперсности золя происходит более полный переход экстрагируемого вещества в органическую фазу. Прибавление некоторых веществ (крахмал и др.) иногда способствует экстрагированию вследствие стабилизации золь в водной и органической фазах.

Некоторые неорганические соединения, находящиеся в растворе в коллоидном состоянии, могут экстрагироваться различными органическими растворителями. Изучение методами электрофореза, электролиза и диффузии свойств окрашенных роданидных комплексов железа (полученных при взаимодействии  $\text{FeCl}_3$  с  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) показало, что роданидный комплекс железа находится в растворе в коллоидном состоянии и имеет положительный заряд; при этом в кислой среде степень дисперсности частиц увеличивается<sup>19</sup>. На основании этих исследований можно предположить, что хорошее экстрагирование органическими растворителями некоторых роданидных комплексов ( $\text{W}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Co}$  и др.) объясняется нахождением их в водном растворе в коллоидном состоянии. Возможно, что иод экстрагируется различными органическими растворителями (хлороформ и др.) также в коллоидном состоянии.

Некоторые галоидные соли металлов в концентрированных растворах (серная и фосфорная кислоты, концентрированный раствор  $\text{CaCl}_2$  и т. п.) могут образовать устойчивые золи<sup>20</sup>; возможно, что именно этим и объясняется хорошее экстрагирование этих солей ( $\text{FeCl}_3$  и др.).

При увеличении концентрации  $\text{HCl}$  до определенного предела (6 — 7*N*) наблюдается улучшение процесса экстрагирования хлоридов некоторых элементов ( $\text{Ga}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ). Аналогичное положение наблюдается при экстрагировании бромидов ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ga}^{\text{III}}$  и  $\text{In}^{\text{III}}$ ). Это наблюдение можно объяснить тем, что при увеличении концентрации кислоты все большие количества солей переходят в коллоидное состояние. При разбавлении концентрированных растворов водой коллоидные частицы разрушаются и экстрагирование элементов прекращается.

Установлено также, что из разбавленных растворов азотной кислоты (0,5 — 1*N*) элементы экстрагируются плохо; при увеличении концентрации азотной кислоты до 8*N* происходит резкое улучшение экстрагирования ( $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ), что можно также объяснить образованием золь нитратов этих металлов в сравнительно концентрированной азотной кислоте. Применение высаливателей при экстракционных процессах способствует возникновению коллоидных растворов, так как при увеличении содержания солей в растворе наблюдается образование соответствующих золь<sup>21</sup>.

Следует полагать, что некоторые гетерополикислоты, которые хорошо экстрагируются, также могут образовывать коллоидные растворы<sup>22, 23</sup>. Хорошо экстрагируемые соединения образуются при взаимодействии микроколичеств различных элементов с некоторыми органи-

ческими реактивами (купферон, 8-оксихинолин,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, диметилглиоксим и др.). В результате этих реакций образуются малорастворимые соединения элементов в коллоидном состоянии, которые обычно легко переходят в органическую фазу. Коллоидно-химическим механизмом можно объяснить отсутствие значительной специфичности при выделении этих соединений экстракционным методом.

Нитраты лантанидов, актинидов и циркония образуют соединения с три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ). Эти соединения имеют следующие формулы:  $M(NO_3)_3 \cdot 3TBF$ ;  $M(NO_3)_4 \cdot 2TBF$ ;  $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBF$ . В трибутилфосфате нитраты этих металлов сольватированы и находятся в неионизированной форме<sup>24</sup>.

ТБФ экстрагирует молекулярные соединения и других элементов<sup>25</sup>. Проведены многочисленные исследования экстрагирования урана и других элементов в виде различных соединений; при этом в некоторых случаях обнаружена тенденция к образованию полимерных форм<sup>26, 27</sup>. Следует полагать, что и эти соединения при экстрагировании образуют коллоидные или полукolloидные растворы и переходят в органический растворитель в виде золь соответствующих соединений.

Известно, что некоторые красители (метиленовый голубой, метиленовый фиолетовый, конго красный, бензопурпурин и др.) в водном растворе образуют коллоидные растворы<sup>28, 29</sup>; поэтому экстрагирование органическими растворителями этих красителей и продуктов их взаимодействия с некоторыми элементами также можно объяснить коллоидно-химическим механизмом. Применение поверхностно-активных добавок делает возможным извлечение различными растворителями некоторых неэкстрагируемых коллоидных красителей и малорастворимых продуктов их взаимодействия с элементами.

Следует отметить, возможность экстрагирования микроколичеств различных элементов, образующих малорастворимые соединения с органическими реагентами. Эти соединения в большинстве случаев хорошо растворяются в соответствующих органических растворителях и поэтому должны хорошо извлекаться по коллоидно-химическому механизму. Исследования в этом направлении, вероятно, приведут к значительному количеству методик для отделения микроколичеств различных элементов экстракционным методом.

Под действием когезионных сил в растворе иногда наблюдается образование ассоциированных молекул.

В настоящее время известно значительное количество молекулярных соединений, образуемых как неорганическими, так и органическими молекулами. Некоторые вещества образуют полимерные соединения. К полимерным соединениям можно причислить: цианиды серебра и золота, роданид серебра, гидрагиллит —  $[Al(OH)_3]_n$ . Гидрат окиси, карбид, сульфид и силицид железа<sup>30</sup> также могут образовывать полимеры.

При образовании роданидного комплекса молибдена в реакцию вступает  $Mo^V$  в димерных формах<sup>31</sup>.

Существует предположение, что в бензоле хлорное железо находится в виде димеров  $[FeCl_3]_2$ ; в виде такого же соединения хлорное железо находится и в водном растворе<sup>32, 33</sup>. Возможна полимеризация железа в эфирном слое, с образованием соединения  $[HFeCl_4]_n$ <sup>34</sup>. Не исключена возможность, что в некоторых других органических растворителях могут существовать подобные ассоциированные молекулы хлорного железа и других галогенных солей, которые при действии органических растворителей в дальнейшем могут образовывать коллоидные растворы.

Процесс экстрагирования ассоциированных молекул можно пред-

ставить как взаимодействие их с органическим растворителем с образованием золя, который затем переходит в органическую фазу. Процесс экстрагирования элементов, находящихся в растворе в виде ионов, также можно представить как взаимодействие с органическими экстрагентами, приводящее к ассоциированным молекулам, которые в дальнейшем агрегируются и образуют способные к извлечению золи. Возможно предположить, что иногда в экстракционных процессах существует равновесие между простыми молекулами, агрегированными молекулами и коллоидными частицами.

Экстракционные процессы могут протекать при очень высоких температурах. Установлено, что при  $1150\text{--}1200^\circ$  из расплавленного металлического урана, содержащего до 1% Рц, последний может экстрагироваться расплавленным металлическим магнием. Возможно также экстрагирование Рц из сплава  $\text{U--Sr}$ , плавящегося при более низкой температуре ( $860^\circ$ ).

Процесс экстрагирования протекает при энергичном размешивании двух несмешивающихся фаз механическим или индукционным способом. Коэффициент распределения равен 2. Без перемешивания процесс протекает очень медленно<sup>35, 36</sup>. Следует полагать, что в металлический магний переходят коллоидные частицы плутония. Известны и другие аналогичные процессы<sup>37</sup>.

Ранее было установлено, что возможно образование коллоидных растворов в двухфазных металлических сплавах<sup>38</sup>. Известно, что различные радиоизотопы могут находиться в растворе в коллоидном состоянии<sup>39–43</sup>.

Изучение адсорбции микроколичеств некоторых радиоизотопов (Zr, Po и др.) на гидрофобных неионообменных поверхностях (парафин, фторопласт 4) показывает, что эти радиоизотопы могут находиться в растворе в молекулярной форме<sup>44</sup>.

Установлено, что в  $0,01\text{ }N$  растворе  $\text{HNO}_3$  при концентрации меньше  $10^{-9}\text{ }M$   $\text{Be}^{7+}$  находится в растворе в виде радиоколлоида. По уравнениям Эйнштейна — Стокса рассчитан средний радиус агрегатов, который оказался равным  $7\text{ \AA}$  при  $\text{pH } 2$ <sup>45</sup> и  $22\text{ \AA}$  при  $\text{pH } 10$ . Выяснено также, что некоторые радиоизотопы могут адсорбироваться на других коллоидных частицах, находящихся в растворе<sup>46</sup>.

Методами центрифугирования, фильтрования растворов через ультрафильтры и адсорбции на активированном угле изучены радиоизотопы  $\text{Y}^{90}$  и  $\text{Sb}^{125}$  при концентрации  $\sim 10^{-8}\text{ }M$ ; при этом установлено, что  $\text{Y}^{90}$  образует радиоколлоиды и плохо адсорбируется на коллоидных загрязнениях.  $\text{Sb}^{125}$  находится в растворе в виде радиоколлоидов, а также в виде хлоро- и хлорогидроксокомплексов.

Изучение состояния  $\text{Ag}^{111}$  при концентрации  $\sim 10^{-7}\text{ }M$  в азотнокислом растворе показало, что  $\text{Ag}^{111}$  образует истинно коллоидный раствор и на загрязнениях не адсорбируется<sup>47</sup>. Изучено также<sup>48</sup> состояние в растворе радиоизотопов  $\text{Zn}^{65}$  и  $\text{Y}^{90}$ .

В настоящее время применяются методы экстракционного извлечения различных радиоизотопов при ультрамалых концентрациях.

Изучено также экстрагирование трибутилфосфатом осколочных редкоземельных радиоизотопов<sup>49, 50</sup>. Все эти данные показывают, что некоторые радиоизотопы могут экстрагироваться в коллоидном состоянии самостоятельно или же они адсорбируются на коллоидных загрязнениях и экстрагируются совместно с последними.

Экстрагирование по коллоидно-химическому механизму можно представить следующим образом: если в растворе находится отделяемый элемент в виде высокодисперсных золей (микроскопические золи

и полуколлоиды), то эти золи переходят в органическую фазу вследствие уменьшения свободной поверхностной энергии системы. Если же отделяемый элемент присутствует в растворе в виде ионов, то при экстрагировании возникает неустойчивая эмульсия с образованием очень большой поверхности взаимодействия между экстрагентом и водным раствором. При этом в межфазной пленке возникают ассоциированные молекулы экстрагируемого соединения, которые затем агрегируются в частицы золя, впоследствии переходящие в органическую фазу.

При переходе золя в органическую фазу возможно его полное растворение с образованием истинного раствора. Могут быть случаи, когда золь переходит в органический растворитель и равномерно в нем распределяется, образуя коллоидные растворы; при этом в большинстве случаев степень дисперсности золя понижается.

Наконец, возможно, что после перехода золя в слой органического растворителя он быстро агрегируется и выделяется в межфазной пленке (а также на поверхности раздела органический растворитель — стекло) в виде суспензии.

Как видно из изложенного, возможно образование и переход частиц различных золей из водной среды в органический растворитель. Иногда при взбалтывании гидрозоля с органической жидкостью наблюдается, что через некоторое время частицы собираются на поверхности раздела двух жидкостей. Однако при малых концентрациях золя этот процесс замедляется и поэтому представляется возможным выделение элемента вместе с органической фазой.

Нами проведены опыты по экстрагированию органическими растворителями различных элементов и соединений из коллоидных растворов приведенные в табл. 1.

Эти опыты показывают, что происходит экстрагирование разнообразных соединений из коллоидных растворов, образованных малорастворимыми соединениями.

ТАБЛИЦА 1

**Экстрагирование некоторых элементов  
из коллоидных растворов**

Химическое соединение	Органический растворитель	Химическое соединение	Органический растворитель
Au	$\text{CHCl}_3$ и $\text{CCl}_4$	$\text{BaSO}_4$	Эфир и $\text{CHCl}_3$
Ag	Эфир и $\text{CHCl}_3$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$	Эфир и $\text{CHCl}_3$
S	Эфир и $\text{CHCl}_3$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{CHCl}_3$
CoS	$\text{CHCl}_3$	$\text{SiO}_2$	Эфир и $\text{CHCl}_3$
$\text{Ag}_2\text{S}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{CHCl}_3$
$\text{AgCl}$	$\text{CHCl}_3$	$\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$	$\text{CHCl}_3$
$\text{AgI}$	$\text{CHCl}_3$ и $\text{CCl}_4$	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{CHCl}_3$
$\text{SrSO}_4$	Эфир и $\text{CHCl}_3$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{CHCl}_3$

Наиболее устойчивые золи образуются в хлороформе; в диэтиловом эфире получающиеся золи менее устойчивы. Рекомендуются после экстрагирования быстрее отделять органический растворитель от водного раствора, так как в некоторых случаях возможно образование неустойчивых коллоидных растворов в органическом растворителе. При хорошей растворимости золя в органическом растворителе возможно экстрагирование сравнительно большого количества вещества.

В качестве практического результата развитых нами представлений о коллоидно-химическом механизме экстракции нами разработан ме

ТАБЛИЦА 2

**Экстрагирование микроколичеств некоторых элементов  
в виде малорастворимых соединений**

Радио-изотоп	Количество носителя, γ	Осаждающий реактив	Экстрагент	% извлечения радио-изотопа	Примечание
Au <sup>198</sup>	Au 0,1	Аскорбиновая кислота*	CHCl <sub>3</sub>	18,6	Для всех опытов берется 3 мл водного раствора и 3 мл экстрагента
Au <sup>198</sup>	Au 0,1	Гидрохинон*	CHCl <sub>3</sub>	25,1	
Au <sup>198</sup>	Au 0,1	»	Эфир	14,3	
Zn <sup>65</sup>	Zn 20	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	16,7	
Zn <sup>65</sup>	Zn 20	K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	CHCl <sub>3</sub>	8,6	
Zn <sup>65</sup>	Zn 20	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CCl <sub>4</sub>	20,1	
Pb <sup>210</sup> (RaD)	Pb 200	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	88,0	2 экстрагирования
Pb <sup>210</sup>	Ba 23	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	76,0	Измерения производились после достижения равновесия RaD с RaE
Pb <sup>210</sup>	Pb 20	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	58,2	Взято 3 мл 0,1 N KCl
Pb <sup>210</sup>	Pb 20	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	0,0	
Pb <sup>210</sup>	Sr 90	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	0,6	
Pb <sup>210</sup>	Ba 22	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	39,0	
Pb <sup>210</sup>	Her	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	5,5	
Pb <sup>210</sup>	Pb 20	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	0,5	
Pb <sup>210</sup>	Sr 90	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	0,6	
Pb <sup>210</sup>	Ba 22	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	30,6	
Ag <sup>110</sup>	Ag 19	KCl	CHCl <sub>3</sub>	48,7	
Ag <sup>110</sup>	Ag 19	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	53,0	
Ag <sup>110</sup>	Ag 19	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	20,6	
Ag <sup>110</sup>	Ag 19	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	35,3	
Co <sup>60</sup>	Co 20	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	21,0	
Co <sup>60</sup>	Co 20	Na <sub>2</sub> S	CHCl <sub>3</sub>	56,0	3 экстрагирования
Co <sup>60</sup>	Co 20	NaOH	CHCl <sub>3</sub>	26,6	
Co <sup>60</sup>	Co 20+Al 80	NaOH	CHCl <sub>3</sub>	80,5	3 экстрагирования <sup>51</sup>
Sr <sup>90</sup>	Sr 85+Ba 44	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	30,8	
Sr <sup>90</sup>	Sr 85	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>	23,1	
Pb <sup>210</sup> (RaD)	Pb 26	Na <sub>2</sub> S	CHCl <sub>3</sub>	45,6	3 экстрагирования
In <sup>114</sup>	In 23	NaON	CHCl <sub>3</sub>	13,2	
In <sup>114</sup>	In 23	K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CHCl <sub>3</sub>	34,4	3 экстрагирования
In <sup>114</sup>	In 23	KNO <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	12,4	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	Na <sub>2</sub> S	CHCl <sub>3</sub>	12,1	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	Na <sub>2</sub> S	CCl <sub>4</sub>	25,8	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	NaOH	CHCl <sub>3</sub>	3,0	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	NaOH	CCl <sub>4</sub>	15,3	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	KJ	CHCl <sub>3</sub>	27,3	3 экстрагирования
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	KJ	CCl <sub>4</sub>	98,6	3 экстрагирования
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> +NaOH	CHCl <sub>3</sub>	12,1	
Tl <sup>204</sup>	Tl 63	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> +NaOH	CCl <sub>4</sub>	69,8	3 экстрагирования

\* Выделение коллоидных частиц Au.

год извлечения микроколичеств многих элементов в виде малорастворимых соединений.

Табл. 2 иллюстрирует применение этого метода к некоторым элементам. Из табл. 2 следует, что сравнительно хорошо экстрагируется коллоидный раствор золота, содержащий  $0,1\gamma$  Au (20—25%). Микроколичества цинка ( $20\gamma$ ) в виде карбонатов экстрагируются на 20—25%. Хорошо экстрагируется хромат свинца (75—90%); если в качестве носителя применяется  $\text{BaCrO}_4$ , невесомые количества свинца (RaD) экстрагируются на 75%.

Интересное явление наблюдается при экстрагировании невесомых количеств RaD (Pb) в виде сульфата с применением различных носителей. Без носителя RaD экстрагируется плохо; применение в качестве носителя  $\text{PbSO}_4$  и  $\text{SrSO}_4$  также дает неудовлетворительные результаты. Применение же в качестве носителя  $\text{BaSO}_4$  приводит к увеличению экстрагирования до 30%. По-видимому, это различие зависит от величины растворимости сульфатов этих соединений, а также от их химического состава.

Таким образом, возможно изучение процесса соосаждения микроколичеств вещества с применением коллоидно-химического метода экстрагирования. Возможно экстракционное выделение ничтожных количеств вещества (радиоизотопы, «без носителя») с применением для соосаждения микроколлектора (20—100  $\gamma$  Me).

Интересно, что очень малые количества малорастворимых соединений элементов не экстрагируются; это можно объяснить невозможностью образования твердой фазы; применение соответствующего микроколлектора (10—100  $\gamma$  Me) приводит к образованию коллоидных растворов, которые затем могут экстрагироваться. Сравнительно хорошо экстрагируются микроколичества серебра в виде  $\text{AgCl}$  50%,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  50%,  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  35% и  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  20%. Хорошо экстрагируется кобальт в виде алюмината кобальта —  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  80%,  $\text{CoS}$  56% и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  25%.

Эффективность экстрагирования зольей зависит от соотношения объемов экстрагента и водной фазы.

Проведенные нами дополнительные исследования показали, что экстрагирование микроколичеств некоторых других элементов в виде сульфидов и различных малорастворимых соединений дает хорошие результаты. Преимуществом этого метода является быстрое выделение определяемого элемента из раствора (5—10 мин.) и простота перевода выделенного соединения в растворимое состояние без внесения посторонних примесей. Метод дает возможность выделять микроколичества различных элементов в виде малорастворимых соединений.

Механизм перехода элементов в органическую фазу возможно представить следующим образом: а) находящийся в водном растворе золь переходит в органический растворитель; б) экстрагируемые соединения под воздействием органического растворителя образуют ассоциированные молекулы, которые агрегируются в золи, переходящие затем в органический растворитель; в органическом растворителе элементы могут находиться в следующих состояниях: частицы гидрозоля переходят в органический растворитель и в нем растворяются; частицы золя переходят в органический растворитель и существуют в нем в виде коллоидного раствора; при этом размер частиц может и увеличиваться. частицы золя переходят в органический растворитель, а затем быстро агрегируются и выделяются в межфазной пленке в виде грубой суспензии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Дегтярева, С. Г. Мокрушин, Изв. ВУЗ'ов СССР, Химия и хим. тех. нол., 1958, № 6, 3.
2. П. А. Ребиндер, Хим. наука и промышл., 1959, № 5, 558.
3. П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, ЖФХ, 12, 573 (1938).
4. А. А. Трапезников, ЖФХ, 14, 821 (1940).
5. L. N. Mukerjee, S. N. Sivasava, Kolloid.-Ztschr., 147, 146 (1956).
6. З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Усп. химии, 24, 249 (1955).
7. С. Г. Мокрушин, Бюлл. Всес. хим. Об-ва им. Д. И. Менделеева, 7, 38 (1941).
8. С. Г. Мокрушин, ЖОХ, 16, 11 (1946).
9. А. Н. Фрумкин, Сб. работ по чистой и прикл. химии, Изд. Ин-та им. Карпова 2, 106 (1924), Петроград; 3, 3 (1924), Москва.
10. С. Г. Мокрушин, М. И. Милютин, Колл. журн., 15, 212 (1953).
11. С. Г. Мокрушин, З. Г. Шеина, Там же, 16, 376 (1954).
12. W. Reinders, Kolloid.-Ztschr., 13, 235 (1913).
13. F. Hofmann, Ztschr. phys. Chem., 83, 385 (1913).
14. H. B. Wieser, G. L. Mack, J. phys. Chem., 34, 101 (1930).
15. J. Errera, Kolloid.-Ztschr., 32, 240 (1923).
16. П. А. Ребиндер, Ztschr. phys. Chem., 129, 163 (1927).
17. Ю. М. Глазман, Усп. химии, 16, 177 (1947).
18. E. W. Fischer, Kolloid.-Ztschr., 160, 120 (1958).
19. B. P. Guani, R. Misra, J. Indian Chem. Soc., 35, 63 (1958).
20. Г. Р. Кройт, Наука о коллоидах, том I. Необратимые системы, 1955, стр. 462.
21. K. N. Davies, J. Whetstone, J. Chem. Soc., 1954, 865.
22. И. П. Алимарин, В. Н. Полянский, Сб. трудов Моск. вечерн. металлург. ин-та, 1957, вып. 2, стр. 187.
23. M. C. Baker, P. A. Lyons, S. I. Singer, J. Phys. Chem., 59, 1074 (1955).
24. E. Hesford, H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc., 54, 573 (1958).
25. А. С. Соловкин, Журн. неорг. химии, 2, 611 (1957).
26. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, Там же, 2, 971 (1957).
27. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, Там же, 2, 975 (1957).
28. A. Nistler, K. Beih, 31, 1 (1930).
29. H. P. Frank, J. Colloid. Sci., 12, 480 (1957).
30. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Усп. химии, 28, 783 (1959).
31. Б. И. Набиванец, Ж. неорг. химии, 4, 1797 (1959).
32. А. Н. Теренин, Усп. химии, 24, 121 (1955).
33. Я. К. Сыркин, Там же, 28, 904 (1959).
34. N. H. Nachtrieb, R. E. Fuxell, J. Am. Chem. Soc., 70, 3552 (1948).
35. I. O. Winsh, L. Burris, Chem. Eng. Progr., 53, 237 (1957).
36. Химия и хим. технология. Сборник переводн. статей, ИЛ, 1958, № 7, 183.
37. P. Wang, J. Phys. Chem., 60, 45 (1956).
38. В. Н. Вигдорович, В. М. Глазов, Коллоидн. журн., 21, 405 (1959).
39. И. Е. Старик, Журн. неорг. химии, 1, 1676 (1956).
40. И. Е. Старик, Л. Б. Колядин, Там же, 2, 1171, 1175 (1957); 2, 1432 (1957).
41. И. Е. Старик, И. А. Скульский, А. И. Юртов, Радиохимия, 1, 66 (1959).
42. И. Е. Старик, И. А. Скульский, Там же, 1, 77 (1959).
43. И. Е. Старик, Л. Д. Шейдина, Л. И. Ильменкова, Там же, 1, 168 (1959).
44. И. Е. Старик, И. А. Скульский, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1278.
45. G. K. Schweitzer, I. W. Nehls, J. Am. Chem. Soc., 75, 4354 (1953).
46. G. K. Schweitzer, M. W. Jackson, J. Am. Chem. Soc., 76, 941 (1954).
47. G. K. Schweitzer, M. W. Jackson, Там же, 76, 3348 (1954).
48. G. K. Schweitzer, W. Bishop, Там же, 76, 4321 (1954); 77, 2753 (1955).
49. Яромир Бар, Зав. лаб., 25, 919 (1959).
50. А. В. Николаев, Журн. неорг. химии, 3, 160 (1958).
51. Imai Teruo, Seto Kunio, Japan Analyst, 7, 4 (1958).

Ин-т геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского