

УДК 542.61 : 547.233 : 547.551./554

СТРОЕНИЕ И ЭКСТРАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АМИНОВ И  
ИХ СОЛЕЙ*В. С. Шмидт и Э. А. Межов*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1388
II. Краткие сведения о механизме экстракции кислот и солей металлов солями аминов	1389
III. Влияние строения солей аминов на прочность экстрагируемых ими соединений при различных механизмах экстракции	1390
IV. Основные факторы, связанные со строением аминов, определяющие строение их солей	1390
V. Влияние строения аминов на экстракционную способность их солей при извлечении по механизму присоединения	1406
VI. Влияние строения аминов на экстракционную способность их солей при извлечении по механизму анионного обмена	1407

## I. ВВЕДЕНИЕ

За последние годы опубликовано большое число работ, посвященных применению в качестве экстрагентов аминов с высокими молекулярными весами. Наибольшее внимание привлекает экстракция кислот аминами и солями аминов<sup>1-40</sup>, а также извлечение солей металлов солями аминов из солянокислых<sup>1, 17, 23, 41-84</sup>, сернокислых<sup>85-96</sup>, азотно-кислых<sup>8, 22, 97-132</sup> растворов и из других сред<sup>133-144</sup>.

Экстракция кислот аминами с высокими молекулярными весами происходит вследствие того, что при контакте аминов, являющихся основаниями, с водными растворами кислот происходит нейтрализация и образующиеся соли аминов переходят в органическую фазу.

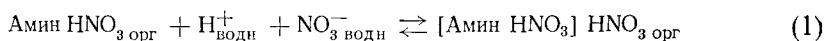
В присутствии достаточного избытка кислоты амины практически полностью находятся в виде соответствующих солей. Поэтому при экстракции кислот и солей из кислых растворов роль экстрагентов в большинстве случаев играют не сами амины, а их соли.

Большое внимание исследователей привлекает вопрос о связи строения аминов и экстракционной способности их солей. Возможность предвидения экстракционных свойств солей аминов имеет большое практическое значение при выборе экстрагентов для различных целей. В настоящее время опубликовано значительное количество опытных данных об экстракционной способности солей аминов. Целью настоящего обзора является систематизация этих данных и их объяснение с точки зрения имеющихся в литературе сведений о строении солей аминов.

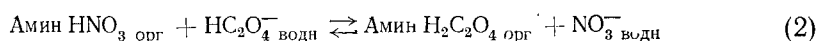
Извлечение солями аминов может происходить по различным механизмам. Поэтому в начале обзора кратко рассмотрены возможные механизмы экстракции кислот и солей металлов солями аминов.

## II. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ЭКСТРАКЦИИ КИСЛОТ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ СОЛЯМИ АМИНОВ

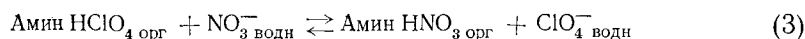
Экстракция кислот солями аминов может протекать с образованием продуктов присоединения и по механизму анионного обмена. Примером извлечения кислоты по механизму присоединения может служить экстракция азотной кислоты нитратами три-*n*-октил-<sup>3</sup>, ди-*n*-октил-<sup>4</sup>, три-*n*-нонил-<sup>8</sup>, три-*n*-децил-<sup>8</sup> и три-*n*-додециламмония<sup>129</sup>, протекающая по реакциям типа \*.



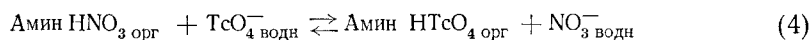
Типичными примерами анионообменного механизма экстракции кислот аминами могут служить: извлечение щавелевой кислоты нитратом три-*n*-октиламмония<sup>6,7</sup>, протекающее по реакции \*\*



экстракция азотной кислоты перхлоратом амина<sup>106</sup>

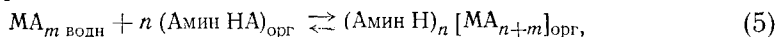


или экстракция технеция (VII)<sup>34</sup> по реакции

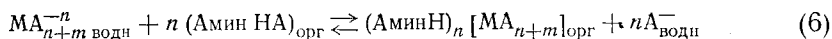


Соли металлов ( $\text{MA}_m$ ) извлекаются солями аминов (АминНА) в результате взаимодействия с образованием переходящих в органическую фазу соединений, состав которых может быть выражен формулой  $(\text{АминНА})_n \cdot \text{MA}_m$ <sup>100</sup> \*\*. Строение этих соединений более точно выражается формулой  $(\text{АминН})_n [\text{MA}_{n+m}]$ , так как в них взаимодействие молекул амина с атомом металла осуществляется не непосредственно, а по линии АминН—А—М, и спектры поглощения указывают на присутствие в молекулах экстрагирующихся соединений комплексных анионов  $\text{MA}_{n+m}^-$ <sup>97, 99, 106</sup>. Сумма  $n+m$  обычно равна координационному числу центрального атома М.

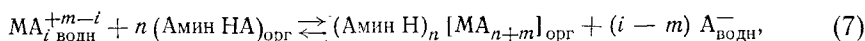
Образование экстрагирующихся соединений солей металлов можно представить протекающим по реакции присоединения



по реакции анионного обмена



или по ряду одновременно протекающих реакций присоединения и анионного обмена



где минимальное значение  $i=0$ , а максимальное отвечает координационному числу иона  $\text{M}^{+m}$ <sup>60, 99, 100</sup>.

\* Исходная соль амина и продукт присоединения могут находиться в растворах в виде полимеров<sup>5, 19, 36-38</sup>.

\*\* Экстрагирующееся соединение может быть сольватировано молекулами растворителя, в том числе и молекулами АминНА<sup>117</sup>.

Ввиду того, что для реакций (5), (6) и (7), отвечающих различным значениям  $i$ , продукт реакции одинаков, а соединения металла в водной фазе находятся между собой в подвижном равновесии, положение экстракционного равновесия при любом составе фаз не зависит от того, по какой из этих реакций образуется экстрагирующееся соединение. Поэтому, несмотря на наличие обширного экспериментального материала по экстракционным равновесиям, до последнего времени в литературе отсутствовали убедительные аргументы для определения того, по какой из приведенных реакций протекает в каждом отдельном случае экстракция солей металлов солями аминов. Исследование механизма экстракции сульфата уранила сульфатом амина с применением сульфата амина, меченого изотопом  $S^{35}$ , показало, что при условиях, когда в водном растворе преобладают анионные комплексы уранила, экстракция происходит в основном по механизму анионного обмена, а при условиях, когда в растворе отсутствуют анионные комплексы, преобладает извлечение по реакциям присоединения<sup>145</sup>. Эта закономерность, по-видимому, справедлива и для экстракции солей других металлов солями аминов с одноименными анионами.

Способность солей аминов извлекать кислоты и соли металлов по механизму присоединения зависит от прочности образующихся при их взаимодействии экстрагирующихся продуктов присоединения. Способность же солей аминов извлекать анионы по механизму анионного обмена зависит от соотношения устойчивости как исходной соли амина, так и соединения, образующегося после обмена анионов. Для того, чтобы соль амина имела свойства сильного экстрагента, необходимо также, чтобы эта соль и экстрагирующееся соединение были, по возможности, слабо растворимы в водной фазе и при экстракции практически полностью переходили в органическую фазу. Для экстракции обычно применяют соли аминов, имеющих достаточно высокий молекулярный вес. Соединения этих аминов практически полностью переходят в органическую фазу при экстракции, и поэтому их экстракционная способность определяется главным образом прочностью экстрагирующихся соединений.

В настоящем обзоре рассмотрены основные факторы, связанные со строением аминов, определяющие экстракционную способность их солей. Ввиду того, что экстракционная способность нерастворимых в водной фазе солей аминов определяется прочностью образуемых ими экстрагирующихся соединений, в первую очередь рассмотрена связь между прочностью этих соединений и строением солей аминов, являющихся экстрагентами.

### III. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СОЛЕЙ АМИНОВ НА ПРОЧНОСТЬ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ИМИ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ МЕХАНИЗМАХ ЭКСТРАКЦИИ

#### 1. Экстракция кислот по механизму присоединения

В литературе описано большое число продуктов присоединения кислот к солям<sup>146, 147-162</sup>. В 1908 г. был выделен продукт присоединения HCl к хлористому тетраметиламмонiu состава  $(CH_3)_4NCl \cdot HCl$ <sup>147, 148</sup>. О получении соединений такого типа сообщалось также в работах<sup>149-154</sup>. После этих работ появилось много сообщений об образовании продуктов присоединения кислот к солям в растворах. Было установлено, что молекулы кислот присоединяются к анионам солей, что при диссоциации последних приводит к образованию сложных анионов типа  $FHF^{-155}$ .

$^{156}$ ,  $\text{SiHCl}_3$ — $^{157-159}$ ,  $\text{PiHPi}$ — $^{160}$  (Pi — пикрат-ион) и  $\text{HSO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$   $^{161, 162}$ . Вай-Лоой и Гаммет  $^{146}$  установили, что сульфаты некоторых аминов, растворенные в нитрометане, способны присоединять молекулы серной кислоты с образованием соединений  $(\text{Амин } \text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ , в которых молекулы серной кислоты связаны водородными связями с атомами кислорода анионов. Имеются также сообщения Фролова и Сергиевского  $^{163}$  о вероятном образовании продукта присоединения серной кислоты к бисульфату амина состава  $(\text{TOA} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)\text{H}_2\text{SO}_4$ . В последнее время присоединение галоидоводородных кислот к анионам галоидных солей подробно исследовали Макданиэл и Валле  $^{164}$ , Хэрмон и Гебауэр  $^{165}$ , Липовский и Никитина  $^{166}$ , которые показали, что присоединение молекул кислот к анионам солей обусловлено образованием между ними водородных связей с участием протонов кислоты.

Можно ожидать, что прочность водородной связи между данной кислотой и анионом соли будет возрастать с усилением электронодонорных свойств (основности) атомов аниона  $^{167}$ . Очевидно, что электронодонорные свойства каждого аниона тем выше, чем больше отрицательный заряд соли сдвинут к этому аниону, т. е. чем более полярна соль, в состав которой входит анион. Макданиэл и Валле  $^{164}$  определили свободные энергии и теплоты образования продуктов присоединения  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  к соответствующим галоидным солям типа  $\text{R}_4\text{NГал}$  ( $\text{R}$  = алкил) различной полярности. Полученные этими авторами данные показывают, что, как и следовало ожидать, более полярные соли образуют более прочные продукты присоединения с кислотами. Например, величина  $-\Delta H$  составляет для соединения  $\text{HCl}$  с наименее полярной из серии солей —  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  11,3 ккал/моль, для более полярной  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$  13,7 и для еще более полярной  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NCl}$  14,2 ккал/моль.

Исходя из приведенных данных, можно ожидать, что при экстракции кислот солями аминов по механизму присоединения прочность экстрагируемых соединений,  $(\text{Амин } \text{HA})\text{HA}$ , также будет возрастать при переходе к аминам, соли которых более полярны, и, следовательно, в ряду солей различных аминов с одинаковыми анионами более высокой экстракционной способностью должны обладать соли более полярного строения.

## 2. Экстракция солей металлов по механизму присоединения

Экстракция солей металлов по механизму присоединения обусловлена образованием комплексных соединений типа  $(\text{Амин } \text{H})_n [\text{MA}_{n+m}]$  при взаимодействии соли амина  $(\text{Амин } \text{HA})$  и различных присутствующих в водном растворе молекул или ионов состава  $\text{MA}_i^{+m-i}$  ( $i \leq m$ ) по реакции (7). При реакциях такого типа ( $i \leq m$ ), частным случаем которого является реакция (5), необходимым условием образования экстрагирующегося соединения является присоединение к центральному атому  $\text{M}$  группы  $\text{MA}_i^{+m-i}$  дополнительных анионов  $\text{A}^-$  соли амина в количестве, достаточном для образования комплексного аниона  $\text{MA}_{n+m}^{-n}$ . Присоединение анионов соли амина к данному центральному атому  $\text{M}$  с образованием координационной связи должно происходить тем легче, чем выше электронодонорная способность (основность) этих анионов. Основность аниона, как отмечалось, увеличивается при увеличении полярности соли амина, в состав которой входит анион. Следовательно, можно ожидать, что, как и при экстракции кислот, прочность экстрагирующихся соединений солей металлов с солями аминов в ряду солей с одинаковыми анионами должна возрастать при переходе к солям более полярного строения.

После образования экстрагирующегося комплексного соединения катион замещенного аммония, входивший в состав соли амина, оказывается во внешней координационной сфере. Известно, что внешнесферные катионы могут оказывать значительное влияние на прочность связанных с ними комплексных анионов и всего соединения в целом<sup>168-173</sup>. В последнее время влияние свойств внешнесферных катионов на прочность связанных с ними комплексных анионов подробно исследовали Звягинцев и Сеницын<sup>174</sup> на примере соединений типа  $K_2[RuNOCl_5]$ , где  $K$  — однозарядный катион. Авторы показали, что прочность связи ионов  $Cl$  в комплексном анионе возрастает при замене внешнесферных катионов в последовательности:  $Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$ . Для соединений (Амин  $H$ ) $_2[RuNOCl_5]$  влияние внешнесферных катионов возрастает в последовательности: первичный амин < вторичный амин < третичный амин. Звягинцев и Сеницын отмечают, что повышение прочности присоединения ацидолигандов  $Cl$  к атомам  $Ru$  происходит вследствие перераспределения электронной плотности в соединениях, а именно, в результате смещения электронной плотности по линии  $K...Cl \rightarrow Ru$  в сторону атома  $Ru$ . Очевидно, что сдвиг электронной плотности к атому  $Ru$  тем выше, чем более полярный характер имеет связь  $K$  и  $Cl$ . Такой характер связи можно ожидать для соединений тех аминов, соли которых (Амин  $H^+Cl^-$ ) также более полярны.

Из приведенных данных следует, что в ряду солей аминов с одинаковыми анионами, более высокой способностью экстрагировать соли металлов по механизму присоединения должны обладать, как и при экстракции кислот, соли более полярного строения.

### 3. Экстракция по механизму анионного обмена

При экстракции по механизму анионного обмена, выражаемому уравнениями реакций (2—4) и (6), в реакциях участвуют «готовые», большей частью прочные анионы, и влияние внешнесферных катионов замещенного аммония на прочность комплексных анионов, входящих в состав экстрагирующихся соединений, обычно не сказывается существенно на прочности последних. В этом случае прочность экстрагирующегося соединения определяется главным образом прочностью связи между катионом и анионом. Факторы, влияющие на прочность таких связей, широко описаны<sup>175-185</sup>. Это — ионизационные потенциалы, сродство к электрону и заряд катиона и аниона, размеры катиона и аниона, их поляризуемость и энергия взаимодействия с окружающей средой. Равновесие экстракции зависит от соотношения устойчивости исходной и образующейся при обмене анионов солей амина.

Особенностью экстракции по механизму анионного обмена является также то, что устойчивость исходной и образующейся после экстракции солей аминов связана не только со свойствами катиона, но зависит также и от свойств аниона. В этом случае, когда оба обменивающихся аниона имеют близкие свойства, изменение строения амина может в одинаковой степени влиять на прочность солей, образуемых обоими анионами, и, следовательно, не будет существенно влиять на равновесие экстракции.

Значительное влияние строения амина на равновесие анионного обмена может наблюдаться в том случае, если прочность солей разных обменивающихся анионов по-разному изменяется при изменении строения амина. Такое различное поведение анионов может наблюдаться при наличии специфических факторов, влияющих на строение и прочность солей — стерических факторов, различной способности анионов к обра-

зованию водородных связей с различными катионами и т. д. Эти факторы более подробно описаны в следующем разделе, посвященном рассмотрению зависимости строения солей аминов от природы аминов. Наряду с этим, ввиду отмеченного большого влияния полярности солей аминов на экстракцию по механизму присоединения, в следующем разделе в первую очередь рассмотрены факторы, связанные со строением аминов, определяющие полярность их солей.

#### IV. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, СВЯЗАННЫЕ СО СТРОЕНИЕМ АМИНОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ СТРОЕНИЕ ИХ СОЛЕЙ

Взаимодействие солей аминов с кислотами, ведущее к образованию солей, связано с наличием у атома азота неподеленной пары электронов, способной образовывать координационную связь с электроноакцепторными атомами и ионами<sup>186–191</sup>. Особенно легко образуется координационная связь атома азота аминов с положительными ионами водорода, которые являются сильными акцепторами пары электронов. Этим объясняются основные свойства аминов и их способность образовывать соединения с кислотами.

Строение соединений, образуемых аминами с кислотами, зависит от свойств кислоты, основания и от среды, в которой происходит взаимодействие<sup>192–199</sup>. Строение солей аминов изучали многие исследователи, работавшие в области теории кислот и оснований, а также изучавшие электропроводность неводных растворов. Известно<sup>194, 198–204</sup>, что при взаимодействии достаточно сильных кислот и оснований (аминов) происходит полный переход протона от кислоты к основанию и образуются соли полярного строения, Амин  $H^+ \dots A^-$ . В случае, когда амин является слабым основанием, т. е. имеет незначительную тенденцию присоединять протоны, или если кислота относительно слабая, т. е. с трудом отдает кислотный ион водорода, взаимодействие между ними с образованием продукта присоединения может обуславливаться только возникновением водородной связи между атомом азота амина и кислотой, без перехода протона кислоты к атому азота. Строение такого продукта присоединения может быть схематически изображено формулой Амин  $\dots HA$ . Методами ИК спектроскопии, путем исследования электропроводности и определения диэлектрических постоянных, рефракций и дипольных моментов установлено, что такое строение имеют, например, соединения трибензиламина с пикриновой кислотой<sup>205, 206</sup>, пиридина с уксусной кислотой<sup>207</sup>, анилина с фенолом<sup>208</sup>, анилина и *p*-нитроанилина с уксусной и муравьиной кислотами<sup>209</sup>, уротропина с фенолом<sup>199</sup>, этиламина с *m*-нитрофенолом, *p*-нитрофенолом, пентахлорофенолом, 2-бromo-5-нитрофенолом<sup>210</sup>.

При увеличении силы основания или кислоты образуется более прочная связь протона кислоты с атомом азота амина, связь его с анионом кислоты ослабляется<sup>194, 209, 211</sup> и полярность образующихся солей увеличивается. Например, дипольные моменты соединений пиридина с уксусной, хлоруксусной и трихлоруксусной кислотами равны соответственно 2,98; 4,67 и 7,78 D, т. е. полярность этих соединений заметно увеличивается с увеличением силы кислот<sup>198</sup>. В отличие от слабой уксусной, соляная кислота образует с *p*-нитроанилином полярную соль с полным переходом протона кислоты к атому азота амина<sup>209</sup>. В отличие от очень слабой кислоты, *m*-нитрофенола, более сильные кислоты — 2,4-, 2,5- и 2,6-динитрофенолы<sup>210</sup> образуют с триэтиламином ионные пары со связью  $O^- \dots HN^+$ . Более слабое основание — пиридин, образует и с этими фенолами соединения без перехода протона к атому азота<sup>210</sup>.

Полярность соединения относительно сильного основания, три-*n*-бутиламина с сильной кислотой  $\text{HClO}_4$ , намного выше полярности соединения слабого основания, анилина, с относительно слабой пикриновой кислотой<sup>192, 208</sup>. Подробная сводка данных о влиянии силы кислот и оснований на полярность образующихся солей приведена в книге Шатенштейна<sup>194</sup>.

Во многих случаях при переходе протона кислоты к атому азота амина связь между катионом и анионом не остается чисто ионной и наряду с электростатическим взаимодействием между ними могут играть роль и некулоновские силы. Например, во многих галоидоводородных солях алкил- и ариламмония ионы замещенного аммония связаны с анионами не только ионной, но и водородной связью<sup>212–219</sup>. Сато<sup>32</sup>, исследовавший ИК спектры нитрата три-*n*-октиламмония  $\text{R}_3\text{NH}^+\dots\text{NO}_3^-$  в различных растворителях, нашел, что частота валентных колебаний  $\text{N}^+—\text{H}$  сильно сдвинута в сторону длинных волн, что он объясняет также наличием сильной водородной связи между катионом и анионом этой соли амина.

Водородная связь катионов замещенного аммония наиболее легко образуется с анионами слабых кислот и намного труднее с анионами сильных кислот<sup>216, 217</sup>. Особенно снижается возможность образования водородной связи между катионом замещенного аммония и анионом в соединениях аминов с комплексными кислотами, так как отрицательные заряды с периферийных атомов комплексных анионов смещены к центральному атому последних<sup>216–219</sup>. Тем не менее и в солях некоторых комплексных кислот, например  $(\text{R}_3\text{NH})[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ,  $(\text{R}_3\text{NH})_2[\text{PuO}_2\text{Cl}_4]$ , и в соединениях, включающих другие комплексные анионы актинидных элементов, отмечено существование внутримолекулярных водородных связей<sup>220–227</sup>.

Систематических исследований зависимости дипольных моментов солей от строения образующих их аминов не производилось. Значительно больший и систематизированный материал накопился по исследованию связи основности аминов с их строением<sup>188</sup>. Поскольку установлено, что полярность солей аминов увеличивается с ростом их основности, данные по основности аминов могут быть в известных пределах использованы для предсказания того, как будет зависеть полярность солей аминов от их строения. Однако основность амина, определенная в каком-либо растворителе, не является универсальной количественной характеристикой способности амина образовывать полярные соли с кислотами для любых условий, так как она зависит от природы растворителя, и последовательность основности аминов различного строения может изменяться при изменении среды<sup>193–196</sup>; поэтому более рационально рассмотреть (используя количественные данные, полученные при определении основности аминов различного строения) факторы, связанные со строением аминов, непосредственно влияющие на строение (полярность) их солей. Наиболее важными из этих факторов являются — электронодонорная способность аминов, образование внутримолекулярных водородных связей в молекулах солей аминов, сольватация катионов и анионов солей аминов молекулами растворителя, стерические факторы и влияние «инертных» несольватирующих растворителей.

### 1. Электронодонорная способность аминов

С точки зрения электронной теории способность молекул аминов координировать протоны и образовывать полярные соединения с кислотами зависит от подвижности неподеленной электронной пары у атома азота<sup>176, 177, 186–189</sup>.

Подвижность электронной пары атома азота, способной к образованию донорноакцепторной связи, тем выше, чем больше электронная плотность в молекуле амина сдвинута к атому азота. Сдвиг электронной плотности к атому азота зависит от индукционных эффектов радикалов, присоединенных к этому атому. Алифатические радикалы характеризуются положительным индукционным эффектом — более высокой способностью отталкивать электроны по сравнению с атомом водорода. Поэтому подвижность электронов атома азота у алкиламинов выше, чем у аммиака.

При увеличении числа одинаковых заместителей у атома азота их общий индукционный эффект возрастает. В частности, для алифатических аминов это приводит к увеличению электронодонорной способности азота при переходе от первичного ко вторичному и третичному аминам, что соответствует снижению ионизационных потенциалов аминов в этой последовательности. Величины ионизационных потенциалов, характеризующие подвижность неподеленной пары электронов атома азота, определенные <sup>228, 229</sup> для некоторых алкиламинов, приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1

Потенциалы ионизации аминов (eV)<sup>228</sup>.  
(Аммиак — 10,15 eV)

Число углеродных атомов в алкильных группах аминов	Первичные амины	Вторичные амины	Третичные амины
1	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> —8,97	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH—8,24	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N—7,82
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> —8,86	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH—8,01	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N—7,50
3	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NH <sub>2</sub> —8,78	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH—7,84	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N—7,23
4	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NH <sub>2</sub> —8,71	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> NH—7,69	

Из табл. 1 видно снижение ионизационных потенциалов при увеличении числа алкильных заместителей и при увеличении их длины.

В ароматических аминах, вследствие отрицательного индукционного эффекта арильных радикалов, электронная плотность смещена от атома азота в направлении этих радикалов и неподеленная электронная пара атома азота менее подвижна, чем у аммиака<sup>215</sup>.

Для ароматических аминов общий индукционный эффект заместителей также увеличивается при переходе от первичного ко вторичному и третичному амину, что приводит к снижению электронодонорной способности атома азота (и к снижению способности аминов образовывать полярные соли) в этой же последовательности.

Как отмечено выше, имеет место параллелизм между способностью аминов образовывать полярные соли и их способностью присоединять протоны — основностью. Опубликовано большое количество данных по определению основности, позволяющих подтвердить приведенный выше характер влияния заместителей при атоме азота на электронодонорную способность аминов и их способность к образованию полярных солей с кислотами<sup>188</sup>. Для водных растворов основность количественно характеризуется константой основности, выражаемой формулой

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{Амин Н}^+][\text{ОН}^-]}{[\text{Амин}]}. \quad (9)$$

Для органических растворов в апротонных растворителях константа основности является величиной, непосредственно характеризующей спо-



способность амина к образованию полярной соли при реакции с кислотой. Для таких растворов эта величина определяется формулой<sup>230, 231</sup>:

$$K_{\text{осн}} = \frac{[\text{АминН}^+ \dots \text{А}^-]}{[\text{Амин}] [\text{НА}]} \quad (10)$$

Величины, необходимые для расчета  $K_{\text{осн}}$  в водных растворах, определяются главным образом индикаторным, потенциометрическим или другими методами, связанными с измерениями концентрации ионов водорода<sup>232</sup>. Степень перехода НА в  $\text{А}^-$ , необходимая для определения  $K_{\text{осн}}$  в апротонных растворителях, определяется обычно спектрофотометрически<sup>210</sup>.

Величины констант основности некоторых алкиламинов, определенные в воде, приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Константы основности некоторых алкиламинов в воде<sup>233, 234</sup> при 25°  
(Аммиак  $\sim 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

Числоуглерод- ных атомов в алкильных группах аминов	Первичные амины	Вторичные амины	Третичные амины
1	$\text{CH}_3\text{NH}_2 \sim 4,4 \cdot 10^{-4}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NH} \sim 5,2 \cdot 10^{-4}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N} \sim 5,4 \cdot 10^{-5}$
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \sim 3,4 \cdot 10^{-4}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \sim 9,6 \cdot 10^{-4}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \sim 5,6 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \sim 4,7 \cdot 10^{-4}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH} \sim 1,02 \cdot 10^{-3}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N} \sim 5,5 \cdot 10^{-4}$
4	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2 \sim 3,1 \cdot 10^{-4}$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{NH} \sim 4,8 \cdot 10^{-4}$	—
5	$i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2 \sim 5 \cdot 10^{-4}$	$(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH} \sim 9,6 \cdot 10^{-4}$	—

В водных растворах в связи с влиянием других факторов, кроме электронодонорной способности аминов (главным образом сольватации катионов), ожидаемая зависимость  $K_{\text{осн}}$  от числа заместителей соблюдается не во всем ряду разномещенных алкиламинов. Однако из табл. 2 видно, что основность всех алкиламинов выше, чем основность аммиака. Для первичных и вторичных аминов основность мало изменяется с увеличением длины алкильных цепочек, в ряду третичных аминов наблюдается тенденция к увеличению основности при удлинении алкильных цепочек. Константы основности диалкиланилинов увеличиваются при увеличении длины алкильных цепочек. Например, для диметил- и диэтиланилина эти величины равны<sup>234</sup> соответственно  $4,5 \cdot 10^{-10}$  и  $165 \cdot 10^{-10}$ . Основность ароматических аминов ниже основности аммиака и снижается при увеличении числа ароматических заместителей. Константы основности в воде анилина и дифениламина равны<sup>234</sup> соответственно  $3,8 \cdot 10^{-10}$  и  $7,6 \cdot 10^{-14}$ .

В отличие от водных растворов, в апротонных органических растворителях ввиду относительно слабого влияния сольватации имеется много случаев, когда основность аминов определяется только электронодонорной способностью атомов азота и полностью соблюдается последовательность основности, ожидаемая из индукционных эффектов заместителей. Показано<sup>210, 235, 236</sup>, что в хлорбензоле сила аминов изменяется в последовательности: трибутиламин > дибутиламин > монобутиламин. Такая же последовательность установлена для этиламинов<sup>237, 238</sup>, для метиламинов<sup>238, 239</sup>, октиламинов<sup>46</sup>, дециламинов<sup>46</sup> и не-

которых других аминов. Пирсон и Вогельсонг<sup>240</sup>, наиболее подробно исследовавшие связь основности и строения алкиламинов, показали, что в хлорбензоле и дихлорэтаноле основности трибутил-, триэтил- и триметиламинов выше, чем основности соответствующих вторичных аминов. Показано также, что введение заместителей с положительным индукционным эффектом, например алкильных групп, в ароматические амины также приводит к росту основности<sup>219, 241</sup>. Благодаря тому, что во многих случаях индукционные эффекты заместителей в аминах имеют определяющее влияние на полярность солей этих аминов, Холлу удалось установить количественную связь констант основности  $K_{\text{осн}}$  с константами Тафта, характеризующими индукционные эффекты<sup>242, 243</sup>. Тафт предложил использовать ряд параметров (индукционных констант)  $\sigma^*$ , которые характеризуют индукционные эффекты различных заместителей, присоединенных к реагирующему атому или группе, и показал, что для ряда реакций соблюдается соотношение \*

$$\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^*, \quad (11)$$

где  $k$  и  $k_0$  — константы равновесия соответственно для замещенного и исходного соединений и  $\rho^*$  — коэффициенты, постоянные для каждого типа реакций<sup>244–250</sup>.

Холл<sup>242, 243</sup>, а также Ханссон<sup>251</sup> на большом числе соединений показали применимость этого уравнения для расчета констант основности аминов. Логарифмы констант основности 46 первичных, вторичных и третичных аминов, исследованных Холлом (за исключением аминов, характеризующихся наличием значительных стерических препятствий вокруг атома азота), линейно зависят от величины  $\Sigma\sigma^*$ , т. е. суммы индукционных констант Тафта для всех заместителей, присоединенных к атому азота. Аналогичные линейные зависимости обнаружены также для ряда других первичных, вторичных и третичных аминов<sup>242, 252, 253</sup>.

Таким образом, в большом количестве случаев подтвержден порядок основности аминов различного строения, вытекающий из соображений, связанных с влиянием индукционных эффектов заместителей на подвижность неподеленной электронной пары атома азота амина \*\*. Следовательно, величины  $\sigma^*$ , характеризующие индукционные эффекты заместителей, можно использовать для оценки вероятной полярности солей, образуемых аминами различного строения. Величины  $\sigma^*$  для некоторых заместителей приведены в табл. 3.

Применение индукционных констант Тафта для учета влияния заместителей большого объема, например для длинных алкильных цепочек, ограничено стерическими эффектами и, по-видимому, наиболее успешно может производиться для количественной оценки полярности солей первичных алкиламинов. Для ароматических аминов влияние заместителей, вводимых в бензольные кольца, определяется уравнением (11) с помощью констант Гаммета<sup>254–257</sup> ( $\sigma$ ), которые менее чувствительны к стерическим препятствиям, если заместитель находится в  $p$ -

\* Подобное соотношение,  $\lg k/k_0 = \rho\sigma$ , было ранее предложено Гамметом для учета влияния заместителей в ароматических кольцах на величины констант реакций различных функциональных групп, присоединенных к этим кольцам<sup>254</sup>.

\*\* В более поздней работе Мида<sup>258</sup> установлены также количественные соотношения для теплот нейтрализации некоторых аминов в бензоле трихлоруксусной кислотой с параметрами Тафта. Недавно Куча<sup>259</sup> с помощью индукционных констант  $\sigma^*$  установил количественные зависимости между экстракционной способностью большого числа фосфорорганических соединений и их строением.

ТАБЛИЦА 3

Величины индукционных констант Тафта ( $\sigma^*$ ) для некоторых заместителей<sup>250, 251, 255</sup>

Заместитель	$\sigma^*$	Заместитель	$\sigma^*$
NO <sub>2</sub>	+ 5,3	O <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	+ 0,50
Cl <sub>3</sub> C	+ 2,65	H	+ 0,430
CH <sub>3</sub> OOC	+ 2,00	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH	+ 0,405
Cl <sub>2</sub> CH	+ 1,94	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )CH	+ 0,040
CH <sub>3</sub> CO	+ 1,65	CH <sub>3</sub>	0,000
HO	+ 1,55	цикло-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> CH <sub>2</sub>	- 0,060
ClCH <sub>2</sub>	+ 1,050	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,100
BrCH <sub>2</sub>	+ 1,030	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 0,115
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub>	+ 0,850	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	- 0,130
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OH)CH	+ 0,765	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	- 0,125
CH <sub>3</sub> COCH <sub>2</sub>	+ 0,600	<i>трет</i> -(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )CH <sub>2</sub>	- 0,140
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+ 0,600	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 0,200
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	+ 0,225	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CH	- 0,225
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	+ 0,020	<i>трет</i> -(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )CH <sub>3</sub> CH	- 0,285
HOCH <sub>2</sub>	+ 0,555	<i>трет</i> -(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	- 0,320
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub>	+ 0,520		

ТАБЛИЦА 4

Величины констант в уравнении Гаммета ( $\sigma$ ) для некоторых заместителей в пара-положении<sup>255, 256</sup>

	Заместители	$\sigma$		Заместители	$\sigma$
амино- группы	NH <sub>2</sub>	- 0,660	гидроксиль- ные и алко- кисильные группы	ОН	- 0,357
	NHCH <sub>3</sub>	- 0,592		ОСН <sub>3</sub>	- 0,268
	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,600		ОС <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,250
	NHNH <sub>2</sub>	- 0,550		ОС <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 0,268
	NHOH	- 0,339		ОСН(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,286
карбоксильные группы	COOH	+ 0,265	алкильные группы	ОС <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	- 0,320
	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	+ 0,522		ОС <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	- 0,340
	CHO	+ 0,216		O(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,265
	COCH <sub>3</sub>	+ 0,516		ОСН <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	- 0,415
	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	+ 0,459		ОС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	- 0,028
	COO <sup>-</sup>	+ 0,132		CH <sub>3</sub>	- 0,170
	CN	+ 0,628		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,151
другие группы	NO <sub>2</sub>	+ 0,778		C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	- 0,126
	NO	+ 0,123		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,151
	F	+ 0,062		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	- 0,161
	Cl	+ 0,227		CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,115
	Br	+ 0,232		CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,148
	I	+ 0,276		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	- 0,198
	CF <sub>3</sub>	+ 0,551		(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 0,225
	CH <sub>2</sub> Cl	+ 0,184		C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	- 0,190

или *m*-положении. Величины  $\sigma$  для некоторых заместителей приведены в табл. 4. Величина  $\rho$  и  $\rho^*$  для расчета констант основности по уравнению (11) отрицательны. Поэтому из данных табл. 3 можно сделать вывод, что все амины, в которых имеются заместители у атома азота с положительными величинами  $\sigma^*$ , превышающими величину  $\sigma^*$  для H, должны иметь более низкую электронодонорную способность (основность), чем аммиак. Для этих аминов образование полярных солей с кислотами должно быть мало характерно. Следовательно, нельзя ожидать, чтобы соли аминов с этими заместителями (Cl<sub>3</sub>C, CH<sub>3</sub>OOC, CH<sub>3</sub>CO, CNCH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и др.) образовывали прочные экстрагирующиеся соеди-

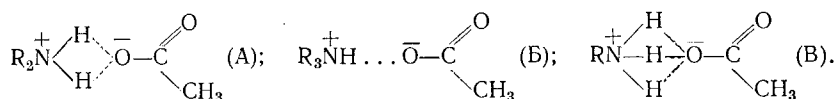
нения с кислотами и солями металлов при извлечении по механизму присоединения. Замещение атомов водорода аммиака на заместители с величиной  $\sigma^*$  менее 0,430 должно приводить к повышению электронодонорной способности и увеличению основности. Величины  $\sigma^*$  для заместителей с отрицательными индукционными эффектами значительно снижаются, если между ними и атомами азота находятся группы  $\text{CH}_2$ . Из данных табл. 3 следует, что полярность солей должна увеличиваться при переходе от  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  к  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  и  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , причем для последнего амина полярность солей и прочность экстрагирующихся соединений должна быть сравнима с полярностью солей алкиламинов. Из данных табл. 3 также следует, что полярность солей и прочность экстрагирующихся соединений алкиламинов должны увеличиваться при увеличении длины, числа и разветвленности алкильных цепочек, присоединенных к атому азота.

Из данных табл. 4 можно сделать вывод, что введение в бензольные и другие ароматические группы ароматических аминов таких заместителей, как  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ , карбоксильных групп, должно приводить к снижению электронодонорной способности (основности) аминов и к уменьшению полярности их солей. При введении в *p*-положение таких заместителей, как  $\text{OH}$ , алкоксигрупп и алкильных групп основности ароматических аминов должна увеличиваться. Соответственно должны увеличиваться полярность их солей и прочность соединений, извлекаемых по механизму присоединения.

Данные табл. 3 и 4 можно использовать для предварительной оценки вероятных изменений полярности и экстракционной способности солей аминов при замене в них одних заместителей на другие. Однако электронодонорная способность аминов не является единственным фактором, определяющим строение их солей. Необходимо учитывать также влияние ряда других факторов, рассмотренных ниже.

## 2. Внутримолекулярная водородная связь

Существенное влияние на строение солей аминов может оказать возникновение в этих солях внутримолекулярных водородных связей. Как было отмечено выше, анионы слабых кислот проявляют тенденцию к образованию водородных связей с атомами водорода катионов замещенного аммония. В соответствии с увеличением числа атомов водорода, присоединяемых к атому азота, число возможных внутримолекулярных водородных связей в молекулах солей аминов увеличивается при переходе от третичных ко вторичным и далее к первичным аминам. Барроу и Ергер<sup>260, 261</sup> показали, что в хлороформе константы устойчивости соединений уксусной кислоты с дибутиламином и диэтиламином выше, чем с соответствующими третичными аминами. Авторы объяснили это увеличением числа внутримолекулярных водородных связей в соединении вторичного амина (А) по сравнению с соединением третичного амина (Б). В соединении первичного амина (В), по мнению этих авторов, образуется три внутримолекулярные водородные связи<sup>261</sup>:



Наличие водородных связей в этих соединениях подтверждено путем исследования ИК спектров<sup>261</sup>. Девис<sup>262, 263</sup> отмечает, что в растворителях, не сольватирующих катионы, спектры поглощения кислотноиндикаторов изменяются по-разному при реакциях с первичными, вто-

ричными и третичными аминами. Эти различия автор объясняет также различным числом внутримолекулярных водородных связей в этих соединениях. Райан<sup>220, 221</sup>, сравнивавший спектры поглощения соединений  $\text{Cs}_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ ,  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$  и  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NH}][\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ , установил, что спектр последнего соединения отличается от спектров двух первых, что также можно объяснить наличием водородной связи между катионами  $\text{R}_3\text{NH}^+$  и анионом  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ . Такие же отличия в спектрах наблюдались для соединений вторичных аминов  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ , причем в соединениях вторичного амина эти отличия выражены более явно. По данным Райана, температуры плавления солей вторичных аминов с  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  значительно ниже, чем для солей соответствующих третичных аминов; по мнению автора, это также свидетельствует о большей роли некулоновских сил в связи аниона с катионами вторичного алкиламмония. Наличие водородной связи предполагается<sup>220</sup> также в соединениях первичных аминов —  $[\text{RNH}_2]_2[\text{UO}_2\text{Cl}_4]$ . Подобные явления, указывающие на образование внутримолекулярных водородных связей, отмечались и для аналогичных хлоридных соединений урана (IV)<sup>221</sup>. Наличие внутримолекулярных водородных связей в ряде солей длинноцепочечных алкиламинов убедительно показали Вдовенко и Липовский с сотрудниками<sup>166, 225–227</sup>.

Возникновение внутримолекулярных водородных связей способствует сближению аниона и катиона и, следовательно, снижению полярности солей аминов, что приводит к снижению констант диссоциации солей аминов в полярных органических растворителях и уменьшению электропроводности растворов этих солей. По данным Крауса<sup>192</sup>, константы электропроводности пикратов тетра-, три-, ди- и монобутиламмония в нитробензоле равны соответственно  $> 2 \cdot 10^{-1}$ ;  $1,9 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,6 \cdot 10^{-4}$ . Согласно данным работы<sup>192</sup>, расстояние между центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в этих солях пикриновой кислоты следующие: в солях тетрабутиламмония (отсутствие внутримолекулярной водородной связи) 6,29 Å, трибутиламмония (одна водородная связь) 1,02 Å, дибутиламмония (две водородные связи) 0,977 Å и монобутиламмония (три водородные связи) 0,992 Å. Различие полярности солей вторичных и третичных аминов, обусловленное большей способностью вторичных аминов образовывать внутримолекулярные водородные связи с анионами, отмечалось также в работах<sup>211, 212</sup>.

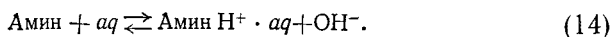
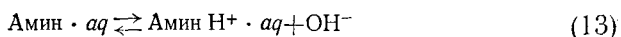
Из результатов приведенных работ следует, что образование внутримолекулярных водородных связей так же, как изменения электронодонорной способности, приводит (при отсутствии действия других рассмотренных ниже факторов, влияющих на строение солей аминов) к тому, что полярность солей алкиламинов с одинаковым анионом изменяется в последовательности: третичный  $>$  вторичный  $>$  первичный.

Для возникновения водородных связей между катионом и анионом наиболее благоприятные условия имеются в тех случаях, когда молекулы растворителя не способны давать водородные связи с атомами водорода катионов замещенного аммония. Поэтому внутримолекулярные водородные связи обычно наблюдаются в таких растворителях, как четыреххлористый углерод, хлороформ, бензол, ксилол и т. п. Возникновению внутримолекулярных водородных связей благоприятствует также наличие в молекуле амина стерических препятствий для образования водородных связей присоединенных к атому азота атомов водорода с молекулами растворителя.

Описанная выше последовательность может быть в некоторых случаях нарушена вследствие сольватации катионов и влияния стерических факторов.

### 3. Сольватация катионов солей аминов молекулами растворителя

Примером влияния сольватации катиона замещенного аммония на основность аминов и полярность их солей является нарушение ожидаемой, исходя из электронодонорной способности аминов, последовательности их основности в водных растворах. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что в водных растворах вторичные амины отличаются более высокой основностью, чем соответствующие третичные амины, несмотря на то, что третичные амины обладают более высокой электронодонорной способностью. Это отклонение объясняется следующим. По теории Измайлова<sup>197</sup>, ионизация молекул кислот и оснований происходит вследствие их взаимодействия с молекулами соответственно оснований или кислот или вследствие взаимодействия с молекулами растворителя. Ионизацию амина в воде можно представить уравнениями:



Из этих уравнений следует, что общий энергетический эффект реакции ионизации и характеризующая ее константа равновесия ( $K_{\text{осн}}$ ) должны определяться не только подвижностью свободной электронной пары атома азота амина, но и различием в энергиях сольватации (гидратации) молекул амина и соответствующих ионов замещенного аммония. Более высокая основность вторичных и первичных алкиламинов по сравнению с третичными в водных растворах объясняется тем, что энергия гидратации ионов моно- и диалкиламмония значительно выше, чем энергия гидратации соответствующих ионов триалкиламмония<sup>238</sup>. В то же время теплоты гидратации неионизированных аминов значительно ниже, чем теплоты гидратации ионов и не влияют существенно на энергетический баланс реакций ионизации. Теплоты гидратации ионов аммония доходят до 85—85 ккал/моль, в то время как теплоты гидратации неионизированных аминов не превышают 10—11 ккал/моль<sup>238, 264, 265</sup>.

Повышенная сольватация не полностью замещенных ионов аммония, установленная рядом авторов<sup>266–268</sup> еще в 1920-х годах, обусловлена наличием в этих ионах большего, чем в полностью замещенных ионах алкиламмония числа атомов водорода, присоединенных непосредственно к атомам азота и способных образовывать водородные связи с молекулами воды. Предполагается<sup>238</sup>, что гидратированные ионы первичных, вторичных и третичных аминов в воде имеют соответственно следующее строение:  $\text{RN}(\text{H}_3\text{O})_3^+$ ,  $\text{R}_2\text{N}(\text{H}_3\text{O})_2^+$  и  $\text{R}_3\text{N}(\text{H}_3\text{O})^+$ .

Более высокая сольватация ионов одно- и двухзамещенного аммония по сравнению с соответствующими ионами триалкиламмония делает более энергетически выгодной ионизацию гидратов первичных и вторичных аминов по сравнению с третичными<sup>268</sup>. Эта закономерность соблюдается в водных растворах не только для аминов с углеводородными заместителями, но и для других алифатических аминов, например, для производных гидроксилamina;  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NHCH}_3\text{OH}$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , а также для соединений  $\text{NH}_2\text{OCH}_3$ ,  $\text{NHCH}_3\text{OCH}_3$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$ <sup>269</sup>.

В органических растворах, как и в водных, для алифатических аминов установлен ряд отклонений от ожидаемой из электронных пред-

ставлений последовательности основности аминов разного строения<sup>244, 270</sup>. По данным ряда авторов, в некоторых органических растворителях так же, как и в воде, наиболее сильными оказались первичные или вторичные амины. Измайлов и Можарова<sup>270</sup> показали, что нарушение нормальной последовательности основности аминов происходит в органических растворителях, сильно сольватирующих катионы замещенного аммония, например в спиртах, и может быть объяснено, как и для водных растворов, влиянием сольватации. В работе<sup>240</sup> также показано очень сильное влияние добавки спиртов и других разбавителей, способных образовывать связи с атомами водорода, присоединенными к атомам азота аминов, на константы основности аминов в апротонных растворителях, причем добавление спиртов почти не влияет на основность и на полярность солей третичных аминов, не имеющих свободных атомов водорода, непосредственно присоединенных к атому азота, и наиболее сильно влияет на основность первичных аминов, имеющих по два таких атома в молекуле. Например, по данным<sup>240</sup>, константа основности третичного амина,  $(C_2H_5)_3N$ , в хлороформе, равная 2680, не изменяется при добавлении 4—5 мол. % этилового спирта; константа основности соответствующего вторичного амина увеличивается при добавлении этого количества спирта с 1230 до 12700 (~ в 10 раз) и первичного — с 35 до 5830 (~ в 150 раз).

Подробную сводку данных (включая величины  $\Delta Z_0$ ,  $\Delta H_0$  и  $\Delta S_0$ ) по кислотно-основным взаимодействиям аминов различного строения в различных разбавителях дали Бейлс и Тейлор<sup>271</sup>. В чистых спиртах, как правило, наиболее сильными основаниями являются первичные, за ними следуют вторичные и третичные амины.

Изменение ожидаемой последовательности основности аминов вследствие сольватации катиона происходит также ввиду того, что сольватация катиона препятствует образованию внутримолекулярных водородных связей. В таких растворителях, как этилацетат или спирт, атомы кислорода могут образовывать водородные связи с катионами алкиламмония. Участие атомов водорода, присоединенных к атомам азота, в образовании водородных связей препятствует образованию водородных связей катиона с анионом. Как отмечалось выше, спектры поглощения некоторых анионов солей замещенного аммония в бензоле изменялись при переходе от третичных к первичным аминам, что объяснялось различной способностью последних образовывать внутримолекулярные водородные связи. В воде же спектры соединений этих анионов мало различались<sup>262, 263</sup>. Авторы объясняют это тем, что в водных растворах преимущественная способность катионов монозамещенного алкиламмония образовывать водородные связи с анионами устраняется в связи с тем, что соответствующие атомы водорода оказываются связанными с молекулами растворителя. Таким образом, сольватация катиона замещенного аммония молекулами растворителя приводит к увеличению полярности солей аминов также вследствие устранения внутримолекулярных водородных связей.

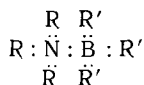
Вследствие более сильной сольватации катионов соли первичных аминов могут оказаться более полярными, чем соли вторичных или третичных аминов. Следовательно, можно ожидать, что в растворителях, способных сольватировать катионы аммония, экстрагирующиеся по механизму присоединения соединения первичных и вторичных аминов могут оказаться более прочными, чем соответствующие соединения третичных аминов. Наибольшей способностью образовывать связи с атомами водорода аминов и таким образом сольватировать катионы солей аминов обладают молекулы веществ, являющихся донорами электро-

нов,—кислородсодержащих органических растворителей: спиртов, эфиров, кетонов, фосфинокисей, алкилфосфонатов и т. п.<sup>272–275</sup>, а также органических оснований: аминов, нитрилов органических кислот<sup>276–280</sup>, диоксана, нитробензола<sup>281</sup> и т. д.

Сольватация анионов солей аминов может происходить в растворителях, молекулы которых обладают электроноакцепторными свойствами: в спиртах и карбоновых кислотах, или в веществах типа хлороформа. Сольватация аниона так же, как и сольватация катиона, вероятно, может приводить к некоторому увеличению полярности соли. Однако, ввиду того что анион является той частью молекулы соли амина, к которой присоединяются молекулы экстрагирующихся веществ, сольватация аниона препятствует образованию экстрагирующихся соединений по механизму присоединения. Сольватация анионов молекулами спиртов<sup>282–284</sup>, по-видимому, является причиной снижения экстракционной способности солей аминов, наблюдающегося при добавлении спиртов к растворам этих экстрагентов<sup>54, 129</sup>. Подобная сольватация, вероятно, является также основной причиной снижения коэффициентов распределения при добавлении  $\text{CHCl}_3$  к растворам солей аминов<sup>123, 285</sup>.

#### 4. Стерические факторы

На основность аминов и полярность их солей оказывают влияние также стерические факторы. Наиболее подробно исследовалось влияние этих факторов на образование продуктов присоединения к аминам кислотоподобных веществ (по терминологии Шатенштейна<sup>193, 194</sup>). Взаимодействие аминов различного строения с кислотоподобными веществами типа  $\text{BR}'_3\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и т. п., являющимися сильными акцепторами электронов, подробно изучали Браун с сотрудниками<sup>286–294</sup>. Строение соединений  $\text{BR}'_3\text{NR}_3$  может быть изображено формулой



Для образования координационной связи в этом соединении необходимо достаточное сближение молекул обоих веществ. При этом в связи с относительно большим объемом молекул  $\text{BR}'_3$  начинают играть существенную роль стерические факторы. Способность метиламинов соединяться с  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  изменяется в последовательности:  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} \gg (\text{CH}_3)_3\text{N}$ . В этом случае третичный амин имеет наименьшую основность из-за стерических препятствий, обусловливаемых наличием трех метильных групп у атома азота. Последовательность силы других метиламинов отвечает ожидаемой из соображений, связанных с индукционными эффектами заместителей. Для взаимодействия  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  с этиламинами, имеющими алкильные группы большего объема, наблюдается следующий порядок основности:  $\text{NH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 < (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \gg (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . При увеличении объема молекулы кислотоподобного вещества (при переходе к трибутилбору) стерические препятствия еще более возрастают и последовательность прочности соединений различных аминов изменяется в следующем порядке:  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} \gg (\text{CH}_3)_3\text{N}$ ;  $\text{NH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 \gg (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ . Таким образом, при взаимодействии этиламинов с трибутилбором последовательность основности аминов из-за стерических препятствий оказывается противоположной ожидаемой из соображе-



ний, связанных с индукционными эффектами алкильных групп аминов. Способность третичных алкиламинов к образованию продуктов присоединения с метанолом снижается при удлинении алкильных цепочек<sup>20</sup>, несмотря на то, что электронодонорная способность аминов при этом растет. В качестве примеров влияния стерических препятствий на основность можно указать также на установленное Брауном и Тэйлором<sup>286</sup> снижение способности пиридина взаимодействовать с  $B(CH_3)_3$  при замещении атома водорода бензольного кольца в орто-положении к атому азота пиридина на метильную группу, снижение устойчивости соединений аминов с  $SO_3$  при переходе от триметиламина к триэтиламину<sup>295, 296</sup> и от *p*-замещенных aromaticеских аминов к *o*-замещенным<sup>297</sup>, и снижение устойчивости комплексов  $I_2$  с aromaticескими аминами при введении заместителей в *o*-положение<sup>298</sup>.

Для реакции аминов с протонными кислотами ввиду малого объема протона стерические препятствия со стороны алкильных групп имеют меньшее значение, чем для взаимодействий аминов с метилбором или со спиртами, и могут, очевидно, играть существенную роль только для аминов с достаточно длинными углеводородными цепочками.

Холл<sup>242</sup> отмечал, что расчет констант основности аминов на основании индукционных констант Тафта дает точные результаты только в тех случаях, когда отсутствуют стерические препятствия для реакции основания с кислотой. Если алкильные группы, присоединенные к атому азота амина, отличаются значительной разветвленностью, то константы основности, характеризующие амин, оказываются значительно ниже вычисленных по формулам, учитывающим только индукционные эффекты заместителей.

Формэн и Юм<sup>299</sup> оценили влияние стерических препятствий на основность аминов путем сопоставления величин, характеризующих основность, рассчитанных с помощью индукционных констант Тафта, с опубликованными в литературе экспериментальными величинами<sup>300, 301</sup>. Расчетные данные были близки к экспериментальным для первичных и неразветвленных вторичных аминов. Для вторичных аминов с достаточно длинными и разветвленными алкильными радикалами и для третичных аминов с длинными алкильными радикалами экспериментально определенные константы основности оказались ниже расчетных. В последнее время Хремонс и Циммерман сделали попытку учесть стерические факторы при расчете констант основности путем введения новой шкалы величин  $\sigma^*$ , характеризующих как полярные, так и стерические эффекты заместителей<sup>252</sup>.

Можно ожидать, что при увеличении длины углеводородных цепочек аминов выше некоторого предела способность аминов присоединять протоны и образовывать с кислотами соединения полярного строения должна снижаться, причем длина алкильной цепочки (или объем другого заместителя с положительным индукционным эффектом), соответствующая максимальной полярности образующихся солей и максимальной устойчивости экстрагирующихся соединений, вероятно, для первичных аминов больше, чем для вторичных и третичных.

Рассматривая влияние стерических факторов на полярность солей аминов, необходимо отметить, что эти факторы влияют также на взаимодействие аминов с растворителем, в особенности на сольватацию катионов, что в свою очередь также сказывается на основности. Отмечалось, что для длинноцепочных первичных и вторичных аминов затруднена возможность сольватации катионов замещенного аммония молекулами спиртов (особенно высших) за счет образования водородных связей с атомами водорода, присоединенными к атому азота ами-

на<sup>242</sup>. В связи с этим можно ожидать, что роль сольватации катионов замещенного аммония и ее влияние на основность аминов и полярность их солей будет уменьшаться с увеличением длины углеводородных цепочек амина.

### 5. Влияние «инертных» растворителей

В настоящее время изученная область влияния «инертных» растворителей значительно сократилась, так как выяснено, что большинство исследованных растворителей не является инертными, а проявляет способность к специфической сольватации катионов или анионов растворенных солей<sup>281, 302–304</sup>. Сольватация катионов и анионов солей аминов молекулами растворителя, как показано выше, оказывает сильное влияние на строение этих солей и, следовательно, на их экстракционную способность. Здесь мы будем рассматривать в качестве «инертных» неполярные растворители, молекулы которых не имеют функциональных групп, способных образовывать прочные водородные связи с катионами или анионами солей аминов, а также не могут заметно сольватировать молекулы и ионы солей аминов за счет диполь-дипольного взаимодействия и сольватируют их главным образом за счет дисперсионных сил<sup>304</sup>. Пирсон и Вогелсонг<sup>238, 240</sup> установили, что в неполярных «инертных» растворителях типа *n*-гептана наблюдается нарушение последовательности основности первичных, вторичных и третичных аминов, аналогичное описанному выше для растворителей, сольватирующих катион. Так, в *n*-гептане полярные соединения три-*n*-бутиламина с кислотой-индикатором 2,4-динитрофенолом образуются труднее, чем соответствующие соединения ди-*n*-бутиламина. Предполагается, что такая последовательность для неполярных растворителей, не образующих связей с катионом и анионом соли, объясняется следующим. Энергия взаимодействия молекул солей аминов с такими неполярными растворителями намного ниже, чем с аналогичными умеренно полярными растворителями<sup>82</sup> и, по-видимому, намного ниже, чем энергия взаимодействия молекул самих аминов с этими неполярными растворителями. Поэтому можно полагать, что разность энергий сольватации аминов и их солей в таких растворителях определяется для различных аминов главным образом различиями энергий сольватации самих аминов. В таком случае можно ожидать, что чем больше энергия сольватации молекулы амина, тем более энергетически невыгодно образование полярной соли при взаимодействии амина с кислотой. Энергия взаимодействия молекул третичных алифатических аминов с неполярными углеводородными растворителями, в связи с большим числом углеводородных цепочек, выше, чем энергия сольватации молекул соответствующих вторичных и первичных аминов<sup>240</sup>. В работе<sup>240</sup> высказано предположение, что с точки зрения изменения энергии сольватации образование полярных солей третичных аминов в углеводородных растворителях менее выгодно, чем образование таких солей соответствующих вторичных и первичных аминов. Влияние противоположных факторов — сольватации и индукционных эффектов алкильных групп амина, по-видимому, и является причиной того, что в неполярных апротонных растворителях вторичные амины отличаются большей способностью к образованию полярных солей, чем третичные. При увеличении длины алкильных цепочек, вероятно, различия в энергиях сольватации третичных и вторичных аминов в таких растворителях будут уменьшаться, и основным фактором, определяющим строение соли амина, могут оказаться индукционные эффекты заместителей и стерические факторы.

До настоящего времени опубликовано мало работ по исследованию солей аминов в растворителях этого типа, что связано с очень слабой растворимостью солей большинства аминов в таких растворителях и, следовательно, с относительно малым практическим значением подобных систем.

#### В. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИХ СОЛЕЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПО МЕХАНИЗМУ ПРИСОЕДИНЕНИЯ

При экстракции кислот и солей металлов по механизму присоединения прочность экстрагирующихся соединений должна увеличиваться при изменениях строения амина, приводящих к увеличению полярности его солей. В соответствии с этим должна изменяться и экстракционная способность солей аминов при изменении строения последних. Учитывая описанное выше влияние различных факторов, связанных со строением аминов, на строение их солей, можно объяснить опубликованные в литературе данные, характеризующие экстракционную способность аминов различного строения.

В ряде работ имеются данные, позволяющие сопоставить экстракционную способность первичных, вторичных и третичных аминов. Шевченко с сотрудниками<sup>3,4</sup> показали, что нитрат третичного амина (три-*n*-октиламина) экстрагирует азотную кислоту значительно сильнее, чем нитрат вторичного амина (ди-*n*-октиламина). Эти данные были затем подтверждены в работе Скэвдэла и Мэсона<sup>18</sup>. Звягинцев и Синицын с сотрудниками показали, что экстракция нитрозокомплексов рутения аминами из солянокислых<sup>65,174</sup> и азотнокислых растворов<sup>104</sup> возрастает при увеличении числа алкильных цепочек в амине. Ласкорин и Южин<sup>49</sup> установили, что хлориды третичных аминов лучше извлекают галлий (III) из солянокислых растворов, чем хлориды вторичных аминов. Винчестер и Мараман<sup>98</sup> показали, что извлечение  $Pu(IV)$ ,  $U(VI)$  и  $Th$  из азотнокислых растворов нитратами аминов увеличивается при переходе от первичных ко вторичным и третичным алкиламинам. Гуд с сотрудниками<sup>61-63, 68, 305, 306</sup>, систематически исследовавшие зависимость экстракционной способности аминов от их строения, нашли, что экстракция  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ga(III)$  и  $In(III)$  растворами хлористых солей аминов в бензоле также возрастает при переходе от первичных ко вторичным и далее к третичным алкиламинам. Эта же последовательность была установлена при экстракции ряда других элементов<sup>73,125</sup>. Немодрук<sup>307</sup> показала, что экстракция ацетата уранила растворами ацетатов аминов в растворителе, не сольватирующем катионы, повышается при переходе от анилина к диалкиланилину. Установленная последовательность экстракционной способности первичных, вторичных и третичных аминов находится в соответствии с последовательностью увеличения полярности солей этих аминов и прочности экстрагирующихся ими соединений, образующихся по механизму присоединения.

Отклонение от обычной последовательности экстракционной способности первичных, вторичных и третичных аминов наблюдается при переходе к растворителям, способным сольватировать катионы. Например, в работе<sup>307</sup> показано, что замена несольватирующего растворителя на метилизобутилкетон, способный сольватировать катионы алкил-аммония, привела к значительному повышению экстракции уранила из ацетатных растворов первичным амином — анилином, вследствие чего в этом растворителе анилин оказался более сильным экстрагентом, чем третичный амин — диалкиланилин. Усиление экстракционных свойств

первичного амина в этом случае может быть объяснено сольватацией катиона соли амина молекулами растворителя, приводящей к увеличению полярности соли амина и прочности экстрагирующегося соединения.

Многие авторы отмечали<sup>138</sup>, что введение в амины заместителей с отрицательными индукционными эффектами приводит к снижению экстракционной способности. Так, относительно слабыми экстрагентами являются амины с ароматическими заместителями, присоединенными непосредственно к атому азота. Это также находится в соответствии с приведенными выше данными о снижении полярности солей и прочности соединений при введении таких заместителей. Согласно данным табл. 3 величины  $\sigma^*$  для циклогексильной группы и для группы  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  ниже, чем для арильной группы  $\text{C}_6\text{H}_5$ , и даже ниже, чем для атома Н. Этим объясняется относительно высокая экстракционная способность бензиламинов<sup>44, 72, 309</sup> и циклогексиламинов<sup>309</sup>.

Влияние длины алкильных цепочек на экстракционную способность симметричных третичных *n*-алкиламинов исследовал Уилсон<sup>97</sup>, наблюдавший увеличение экстракции плутония из азотнокислых растворов при увеличении числа углеродных атомов в алкильной цепочке до 8. Это находится в соответствии с тем, что можно ожидать при увеличении индукционных эффектов заместителей. При дальнейшем увеличении длины алкильных цепочек экстракционная способность алкиламинов начинает снижаться. Подобные зависимости экстракционной способности аминов от длины алкильных цепочек описали также Звягинцев и Фролов<sup>26, 33, 40</sup>, Звягинцев и Сеницын<sup>104, 174</sup>, Тимошев<sup>275</sup> и Барончелли<sup>310</sup> с сотрудниками. Рост экстракционной способности триалкиламинов при увеличении числа углеродных атомов в цепочке до 8 находится в соответствии с отмеченным выше увеличением индукционного эффекта алкильных цепочек при увеличении их длины. Тимошев<sup>275</sup> указывает, что одной из причин роста экстракционной способности при увеличении длины алкильных цепочек для аминов с низкими молекулярными весами является также снижение растворимости экстрагирующихся соединений в водной фазе. Снижение экстракционной способности при большем увеличении длины цепочек, по-видимому, объясняется тем, что влияние стерических затруднений становится при этом главным фактором, определяющим строение и устойчивость экстрагирующихся соединений<sup>311-313</sup>.

Сопоставление данных по экстракции азотной кислоты и нитрата уранила нитратами третичных *n*-алкиламинов с числом углеродных атомов в цепочке выше восьми<sup>8 24, 129</sup> показывает, что их извлечение снижается при увеличении длины алкильных цепочек амина. Влияние стерических затруднений проявляется также в отмеченном многими авторами<sup>138</sup> снижении экстракционной способности солей аминов при разветвлении алкильных цепочек вблизи атома азота.

Из приведенных данных видно, что экстракционная способность солей аминов при извлечении по механизму присоединения определяется рядом тех же факторов, которые влияют на их полярность. Для заместителей относительно малого объема в растворителях, не сольватирующих катионы, экстракционная способность изменяется в соответствии с изменениями индукционных эффектов заместителей. При использовании разбавителя, способного сольватировать катионы, сказывается влияние сольватации катиона и разрыва внутримолекулярных водородных связей. При введении очень объемистых заместителей в молекулу амина преобладающую роль начинают играть стерические факторы.

## VI. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ АМИНОВ НА ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ИХ СОЛЕЙ ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ ПО МЕХАНИЗМУ АНИОННОГО ОБМЕНА

До настоящего времени опубликовано мало сведений о влиянии строения аминов на экстракцию простых кислот солями аминов по механизму анионного обмена. Данные об экстракции солей металлов по механизму анионного обмена<sup>94, 96, 308, 314</sup> позволяют сделать вывод о том, что в этом случае закономерности влияния строения аминов на экстракционную способность их солей могут не отличаться существенно от закономерностей, наблюдаемых при экстракции по механизму присоединения.

Примером извлечения соли металла по механизму анионного обмена, по-видимому, может служить экстракция тория сульфатом три-*n*-октиламмония из сульфатных водных растворов, в которых торий присутствует в виде анионных комплексов<sup>90, 91</sup>. Как отмечено ранее, в подобных случаях при образовании экстрагируемого соединения факторы, влияющие на устойчивость комплексного аниона в экстрагируемом соединении, играют второстепенную роль, и большее значение имеют факторы, определяющие силу взаимодействия катиона с анионом. Установлено, что торий экстрагируется из сернокислых растворов первичными аминами лучше, чем вторичными, а вторичными — лучше, чем третичными. Такое же поведение отмечено для экстракции Zr, U (IV) и Fe (III)<sup>68</sup>, которые также легко образуют анионные комплексы в сульфатных растворах. Такая последовательность может быть объяснена, исходя из стерических представлений. Стерические препятствия для сближения относительно объемистых анионных сульфатных комплексов с катионами моноалкиламмония, очевидно, меньше, чем для сближения с катионами ди- и триалкиламмония. Для образования экстрагируемого соединения комплексный анион должен вытеснить анион  $\text{SO}_4^{-2}$  из молекулы сульфата амина. Ввиду того, что анион  $\text{SO}_4^{-2}$  имеет меньший объем чем комплексные сульфатные анионы Th, U(IV) и Zr, различия первичных, вторичных и третичных аминов в отношении стерических препятствий для него имеют меньшее значение, чем для комплексных анионов. Отсюда следует, что сульфат-ион должен легче замещаться анионом комплексного сульфата в солях первичных аминов, чем в солях третичных аминов. Этим, вероятно, объясняется более высокая экстракционная способность первичных аминов (по сравнению со вторичными и третичными) при извлечении Th, Zr, U (IV) из сульфатных растворов. Такую же последовательность экстракционной способности аминов, по-видимому, можно ожидать и для экстракции других элементов из сред, в которых они образуют прочные анионные комплексы, намного превосходящие по размерам анион соли амина, являющийся экстрагентом. Когда комплексные анионы, хотя и преобладают в водной фазе, но образуются труднее, чем в рассмотренном случае (Th, Zr, U (IV)), могут иметь значение одновременно факторы, определяющие стабилизацию аниона, и факторы взаимодействия катиона с анионом. Ввиду противоположного влияния этих факторов, в случае образования в водной фазе менее прочных анионных комплексов, различия в экстракционной способности солей первичных, вторичных и третичных аминов при извлечении по механизму анионного обмена могут снижаться, и в некоторых случаях экстракционная способность аминов с различным числом алкильных групп может быть практически одинакова<sup>143</sup>. В этих случаях увеличение стерических препятствий при переходе от первичных к третичным аминам, по-видимому, компенсируется увеличением стабилизирующего действия катиона на устойчивость

комплексного аниона. При увеличении длины или объема алкильных цепочек преобладающую роль начинают играть стерические факторы. Так, Сато<sup>309, 313</sup> показал, что для циклогексил- и бензилалкиламинов (алкил C<sub>12</sub>) экстракция U (VI) из сернокислых растворов снижается при введении в амины дополнительных алкильных цепочек, т. е. при переходе от первичных ко вторичным и третичным аминам. Очевидно, что все приведенные выше соображения справедливы, и в том случае, если экстракция сульфатов Th, Zr, U и Fe происходит по механизму присоединения, так как большой объем образующихся при экстракции комплексных сульфатных анионов и в этом случае, вероятно, может приводить к возникновению стерических препятствий.

Ласкорин с сотрудниками<sup>308, 314</sup> показали, что триизооктиламин извлекает анионы V (V) и Mo (VI) намного слабее, чем три-*n*-октиламин. Это может быть объяснено более высокими стерическими препятствиями для сближения аниона и катиона в случае триизооктиламина.

Более глубокое исследование строения солей аминов может дать возможность более полного объяснения закономерностей экстракции солями аминов и предвидения относительной экстракционной способности аминов различного строения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Moore, Anal. Chem., **29**, 1660 (1957).
2. В. В. Фомин, П. А. Загорец, А. Ф. Моргунов, Ж. неорг. химии, **4**, 700 (1959).
3. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Ненарокомов, К. А. Петров, там же, **5**, 1852 (1960).
4. Э. А. Межов, А. А. Пушков, В. С. Шмидт, Там же **7**, 933 (1962).
5. В. В. Фомин, В. Т. Потапова, Там же, **8**, 990 (1963).
6. А. А. Пушков, В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1963**, вып. **43**, 12.
7. В. С. Смелов, А. В. Страхова, Радиохимия, **5**, 509 (1963).
8. В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Е. А. Смирнова, Там же, **3**, 403 (1961).
9. Ю. Г. Фролов, А. В. Очкин, Ж. неорг. химии, **7**, 1486 (1962).
10. О. И. Захаров-Нарциссов, А. В. Очкин, там же, **6**, 1936 (1961).
11. В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Е. А. Смирнова, Радиохимия, **4**, 610 (1962).
12. В. М. Вдовенко, Б. Я. Галкин, А. А. Чайхорский, Там же, **3**, 448 (1961).
13. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, С. А. Никитина, Там же, **4**, 625 (1962).
14. В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев, Л. С. Хворостин, Там же, **1**, 408 (1959).
15. U. Schindewolf, Ztschr. Elektrochem., **62**, 335 (1958).
16. E. L. Smith, J. E. Page, J. Soc. Chem. Ind., **67**, 48 (1948).
17. J. Bizot, E. Tremillon, Bul. Soc. Chim. France, **1959**, 122.
18. R. Skavdahl, E. Mason, Trans. Am. Nucl. Soc., **5**, 463 (1962).
19. K. Allen, J. Phys. Chem., **60**, 239, 943 (1956); **62**, 1119 (1958).
20. J. Versteegen, T. Ketelaar, Trans. Faraday Soc., **57**, 1527 (1961).
21. Ch. Boirie, Bull. Soc. Chim. France, **1958**, 980.
22. D. Carswell, J. Lawrence, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 69 (1959).
23. F. Moore, Anal. Chem., **30**, 908 (1958).
24. J. Versteegen, T. Ketelaar, J. Phys. Chem., **66**, 216 (1962).
25. J. Versteegen, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1085 (1964).
26. О. Е. Звягинцев, Ю. Г. Фролов, Чэнь Цзинь-бап, А. В. Вальков, Ж. неорг. химии, **10**, 981 (1965).
27. Мяо Цин-шэн, В. Г. Тронеv, Там же, **4**, 2834 (1959).
28. A. Beck, D. Dyrssen, E. Ekberg, Acta Chem. Scand., **18**, 1695 (1964).
29. C. Coleman, F. Kappelmann, B. Weaver, Nucl. Sci. Eng., **8**, 507 (1960).
30. А. А. Зайцев, И. А. Лебелев, С. В. Пирожков, Г. Н. Яковлев, Ж. неорг. химии, **8**, 2184 (1963).

31. J. Bullock, S. Choi, D. Goodrick, D. Tuck, E. Woodhouse, J. Phys. Chem., **68**, 2687 (1964).
32. T. Sato, J. Appl. Chem., **15**, 10 (1965).
33. О. Е. Звягинцев, Ю. Г. Фролов, А. А. Пушков, Б. Душек, Ж. неорг. химии, **10**, 512 (1965).
34. G. Boyd, Q. Larson, J. Phys. Chem., **64**, 988 (1960).
35. U. Bertocci, G. Rolandi, J. Inorg. Nucl. Chem., **23**, 323 (1961).
36. E. Högfeldt, R. Bolander, Acta Chem. Scand., **18**, 548 (1964).
37. E. Högfeldt, Svensk Kemisk Tidskrift, **76**, 290 (1964).
38. E. Högfeldt, B. Bolander, F. Fredlund, Trans. Roy. Inst. of Technol., Stockholm, N 225 (1964).
39. A. S. Wilson, N. Wogman, J. Phys. Chem., **66**, 1552 (1962).
40. Б. Н. Судариков, Ю. Г. Фролов, А. А. Пушков, В. Н. Лисицын, В. А. Ильичев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **1963**, вып. 43, 9.
41. F. Moore, Anal. Chem., **27**, 70 (1955).
42. В. Ф. Борбат, П. И. Бобиков, Э. Ф. Коуба, Ж. анал. химии, **20**, 192 (1965).
43. F. Moore, S. Reynolds, Anal. Chem., **31**, 1080 (1959).
44. J. Ellenburg, G. Leddicotte, F. Moore, Там же, **26**, 1045 (1954).
45. J. White, P. Kelli, N. Li, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 337 (1961).
46. И. А. Шевчук, Л. И. Дегтяренко, Укр. хим. ж., **28**, 1112 (1962).
47. А. К. Бабко, И. А. Шевчук, Л. И. Дегтяренко, Тр. комис. аналит. химии, **14**, 148 (1963).
48. A. Goble, A. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 94 (1958).
49. Б. Н. Ласкорин, А. И. Южин, сб. Экстракция, Атомиздат, М., 1962, вып. 1, 112.
50. В. И. Кузнецов, П. Д. Титов, Изв. Сиб. отд. АН СССР, **3**, 58 (1960).
51. С. Н. Иванова, Л. М. Гиндин, Л. Я. Миронова, Там же, **7**, 35 (1964).
52. И. А. Шевчук, Укр. хим. ж., **29**, 104 (1963).
53. А. А. Мазурова, Л. М. Гиндин, Ж. неорг. химии, **10**, 489 (1965).
54. Б. Н. Ласкорин, В. А. Кузнецов, сб. Экстракция, Атомиздат, М., 1962, вып. 2, 209.
55. O. Tokashi, S. Nobuo, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 850 (1963).
56. S. Lindenbaum, G. Boyd, J. Phys. Chem., **67**, 1238 (1963).
57. F. Ichikawa, S. Urano, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 569 (1960).
58. M. Branica, E. Bona, Proc. 2nd Intl Conf. Peaceful uses Atomic Energy, Geneva, **17**, N2412 (1958).
59. R. Muxart, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 888.
60. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Ж. неорг. химии, **5**, 1911 (1960).
61. M. Good, S. Bryan, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 140 (1961).
62. M. Good, S. Bryan, F. Holland, G. Maus, Там же, **25**, 1167 (1963).
63. M. Good, S. Bryan, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5636 (1960).
64. E. Cerrai, C. Testa, Anal. Chim. Acta, **26**, 204 (1962).
65. Н. М. Сиицын, О. Е. Звягинцев, В. Ф. Травкин, ДАН, **160**, 370 (1965).
66. J. Sheppard, R. Warnock, Report, цит. по Nucl. Sci. Abstr. **17**, N12225 (1963).
67. C. Davidson, R. Jamerson, Trans. Faraday Soc., **61**, 133 (1965).
68. M. Good, S. Bryan, F. Juge, Inorg. Chem., **2**, 963 (1963).
69. В. И. Тихомиров, А. А. Кузнецова, Э. Д. Баторовская, Радиохимия, **6**, 182 (1964).
70. W. Nielsch, G. Böltz, Ztschr. Anal. Chem., **143**, 264 (1954).
71. A. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 209 (1965).
72. H. A. Mahlman, G. W. Leddicotte, F. Moore, Anal. Chem., **26**, 1939 (1954).
73. B. McClellan, V. Benson, Там же, **36**, 1985 (1964).
74. A. T. Casey, A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 289 (1959).
75. A. Nelson, J. Fasching, R. McDonald, Там же, **27**, 439 (1965).
76. D. Maydan, Y. Marcus, J. Phys. Chem., **67**, 987 (1963).
77. J. Versteegen, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 201 (1965).
78. Л. М. Гиндин, С. Н. Иванова, А. А. Мазурова, Л. Я. Миронова, Ж. неорг. химии, **10**, 502 (1965).
79. Н. В. Федоренко, Т. И. Иванова, Там же, **10**, 721 (1965).
80. W. Keder, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 561 (1962).
81. K. Van Ipenburg, Req. trav. chim. Pays-Bas, **80**, 269 (1961).
82. W. Smulek, S. Siekierski, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1651 (1962).
83. A. Wilson, L. Churchill, K. Kiluk, P. Hovsepian, Anal. Chem., **34**, 203 (1962).
84. G. Nakagawa, Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 444, 446, 747, 750, 1258, 1533, 1546 (1960).
85. W. Smulek, Nukleonika, **7**, 547, (1962).
86. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, С. А. Никитина, Радиохимия, **3**, 396 (1961).

87. В. И. Тихомиров, А. А. Кузнецова, Э. Д. Баторовская, Там же, **6**, 187 (1964).
88. C. Deptula, W. Korpak, *Nukleonika*, **5**, 845 (1960).
89. K. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4133 (1958).
90. W. McDowell, K. Allen, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1358 (1961).
91. K. Allen, W. McDowell, Там же, **67**, 1138 (1963).
92. В. Б. Шевченко, Ю. Ф. Жданов, *Радиохимия*, **3**, 676 (1961).
93. Б. Н. Ласкорин, З. Ш. Голынно, Д. И. Скороваров, сб. *Экстракция*, Атомиздат, М., 1962, вып. 2, 190.
94. Б. Н. Ласкорин, А. П. Зефилов, Д. И. Скороваров, *Атомн. энергия*, **8**, 519 (1960).
95. C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore, D. J. Crouse, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1756 (1958).
96. Ф. Колмэн, К. Браун, Ф. Мур, К. Аллен, Доклады иностранных ученых на II Женевской конференции, **7**, Атомиздат, М., 1960.
97. А. С. Уилсон, Там же, **5**, Атомиздат, М., 1960.
98. R. S. Winchester, W. J. Magaman, *Proc. 2nd Intl Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva*, **17**, N530 (1958).
99. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Ненарокомов, *Ж. неорг. химии*, **5**, 2354 (1960).
100. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, *Радиохимия*, **3**, 121 (1961).
101. T. Ishimori, K. Kimura, E. Nakamura, K. Tsukuechi, T. Osakabe, *Nippon Genshiryoku Gakkaishi*, **5**, 89 (1963); цит. по *Nucl. Sci. Abstr.*, **17**, N 18.209 (1963).
102. K. Kawamura, T. Takauchi, *Nippon Genshiryoku Gakkaishi*, **4**, 774 (1962); цит. по *Nucl. Sci. Abstr.*, **17**, N 8226 (1963).
103. A. Facchini, P. Gerontopulos, L. Rigali, *Energie Nucleaire*, **9**, 681 (1962).
104. О. Е. Звягинцев, Н. М. Синицын, В. Н. Пичков, *Радиохимия*, **6**, 619 (1964).
105. L. Kaplan, R. Hildebrandt, M. Ader, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 153 (1956).
106. J. Brothers, R. Hart, W. Mathers, Там же, **7**, 85 (1958).
107. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева, М. А. Рязанов, *Радиохимия*, **4**, 609 (1962).
108. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zifferero, *Radiachim. Acta*, **1**, 75 (1963).
109. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zitterero, *Energie Nucleaire*, **11**, 129 (1964).
110. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zifferero, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 541 (1962).
111. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева, М. А. Рязанов, *Радиохимия*, **5**, 619 (1963).
112. В. И. Тихомиров, А. А. Кузнецова, Э. Д. Баторовская, Там же, **6**, 173 (1964).
113. В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев, Я. С. Хворостин, Там же, **6**, 724 (1964).
114. A. Chesne, G. Koehly, A. Bathellier, *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 557 (1963).
115. J. Verstege, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 25 (1964).
116. W. Keder, J. Sheppard, A. Wilson, Там же, **12**, 327 (1960).
117. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, М. Г. Кузина, *Радиохимия*, **3**, 555 (1961).
118. J. Verstege, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1589 (1964).
119. В. Г. Тимошев, К. А. Петров, А. В. Родионов, В. В. Баландина, А. А. Волкова, А. В. Елькина, З. И. Нагнибеда, сб. *Экстракция*, Атомиздат, М., 1962, вып. 1, 101.
120. W. Keder, A. Wilson, *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 287 (1963).
121. A. Wilson, W. Keder, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 259 (1961).
122. W. Keder, J. Ryan, A. Wilson, Там же, **20**, 131 (1961).
123. M. Taube, Там же, **15**, 171 (1960).
124. C. Coleman, *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 274 (1963).
125. T. Sato, *J. Appl. Chem.*, **14**, 176 (1964).
126. T. Sato, *Naturwiss.*, **51**, 35 (1964).
127. F. Baroncelli, G. Galleri, A. Mocci, G. Scibona, M. Zifferero, *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 289 (1963).
128. P. Danesi, F. Orlandini, G. Scibona, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 449 (1965).
129. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zifferero, Там же, **24**, 205 (1962).
130. P. Lloyd, E. Mason, *J. Phys. Chem.*, **68**, 3120 (1964).
131. T. Sato, *J. Appl. Chem.*, **15**, 92 (1965).
132. S. Choi, D. Tuck, *Inorg. Chem.*, **2**, 780 (1963).
133. И. В. Пятницкий, Р. С. Харченко, *Укр. хим. ж.*, **30**, 311 (1964).
134. М. М. Тананайко, *Тр. комис. анал. химии*, **14**, 114 (1963).



135. А. А. Зайцев, И. А. Лебедев, С. В. Пирожков, Г. Н. Яковлев, *Радиохимия*, **6**, 440 (1964).
136. A. Kertes, A. Beck, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 1926.
137. Ch. Giannotti, *Chimie analytique*, **46**, 625 (1964).
138. Y. Marcus, *Chem. Revs.*, **63**, 139 (1963).
139. L. Pasztor, D. Rode, Q. Fernando, *Anal. Chem.*, **32**, 277 (1960).
140. W. Clifford, E. Bullwinkel, L. Mc Claine, P. Noble, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2959 (1958).
141. В. М. Вдовенко, Л. Н. Лазарев, *Ж. неорг. химии*, **3**, 155 (1958).
142. А. С. Бабенко, В. Н. Толмачев, *Тр. комис. анал. химии*, **14**, 160 (1963).
143. Р. Даймонд, Г. Так, *Экстракция неорганических соединений*, Атомиздат, М., 1962, стр. 45.
144. В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Е. А. Смирнова, *Радиохимия*, **7**, 7 (1965).
145. W. Mc Dowell, C. Coleman, *Interface Mechanism for Uranium Extraction by Amine Sulfates*, presented at 144th Amer. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, April 4, 1963; цит. по *Nucl. Sci. Eng.*, **17**, 296 (1963).
146. H. Van Loooy, L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3872 (1959).
147. F. Kaufler, E. Kunz, *Ber.*, **42**, 385 (1909).
148. F. Kaufler, E. Kunz, *Ber.*, **42**, 2482 (1909).
149. M. D. McIntosh, B. D. Steele, *Proc. Roy. Soc.*, **73**, 450 (1904).
150. B. D. Steele, *Там же*, **74**, 320 (1905).
151. И. П. Гольденштейн, Н. М. Алпатов, Ю. М. Кесслер, А. И. Горбанев, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1683.
152. Н. М. Алпатов, А. И. Горбанев, Ю. М. Кесслер, Л. Г. Ложкина, *ДАН*, **142**, 1073 (1962).
153. J. Donohue, *J. Phys. Chem.*, **56**, 502 (1952).
154. T. Waddington, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 1708.
155. M. Davies, *J. Chem. Phys.*, **15**, 739 (1947).
156. G. L. Cote, H. W. Thompson, *Proc. Roy. Soc.*, **210 A**, 206 (1952).
157. H. Herbrandson, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4046 (1954).
158. G. Janz, S. Danyluk, *Там же*, **81**, 3846 (1959).
159. Y. Pocker, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 240.
160. C. French, I. Roe, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 314 (1953).
161. I. Kolthoff, S. Bruckenstein, M. Chantooni, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3927 (1961).
162. I. Kolthoff, M. Chantooni, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1675 (1962).
163. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, **1963**, вып. 43, 58.
164. D. McDaniel, R. Vallee, *Inorg. Chem.*, **2**, 996 (1963).
165. K. Harmon, P. Gebauer, *Там же*, **2**, 1319 (1963).
166. А. А. Липовский, С. А. Никитина, *Ж. неорг. химии*, **10**, 176 (1965).
167. G. Pimentel, A. McClellan, *The Hydrogen Bond*, San Francisco—London, Freeman, 1960.
168. В. Е. Миронов, Ф. Я. Кульба, В. А. Назаров, *Ж. неорг. химии*, **8**, 916 (1963).
169. И. А. Коршунов, Н. И. Малюгина, О. М. Балабанова, *ЖОХ*, **21**, 620 (1951).
170. Я. А. Фиалков, Б. В. Спиваковский, *Ж. неорг. химии*, **4**, 1501 (1959).
171. В. А. Тягай, В. С. Галинкер, Г. Н. Фенерли, *Там же*, **7**, 1154 (1962).
172. В. Е. Миронов, В. А. Назаров, *Там же*, **8**, 1857 (1963).
173. S. P. McGlynn, J. K. Smith, *J. Chem. Phys.*, **35**, 105 (1961).
174. Н. М. Синицын, О. Е. Звягинцев, *Ж. неорг. химии*, **8**, 2329 (1963).
175. А. Ван Аркель, Ж. Де Бур, *Химическая связь с электростатической точки зрения*, Госхимиздат, Л., 1934.
176. Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, *Химическая связь и строение молекул*, Госхимиздат, М.—Л., 1946.
177. Л. Паулинг, *Природа химической связи*, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
178. М. В. Волькенштейн, *Строение и физические свойства молекул*, Изд. АН СССР, М.—Л., 1955.
179. Н. А. Измайлов, *Электрохимия растворов*, Изд. ХГУ, Харьков, 1959, гл. 4.
180. А. М. Сухотин, *Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью*, Госхимиздат, Л., 1959.
181. К. С. Краснов, Ф. Д. Каширина, К. Б. Яцимирский, *Тр. комис. анал. химии*, **14**, 59 (1963).
182. К. С. Краснов, Ф. Д. Каширина, *Радиохимия*, **6**, 651 (1964).
183. В. И. Кузнецов, Л. И. Мосеев, *Там же*, **6**, 280, 433 (1964).
184. К. Б. Яцимирский, *Изв. ВУЗ, сер. хим. и хим. технол.*, **3**, 823 (1960).

185. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, **5**, 264 (1960).
186. W. J. Orville-Thomas, Chem. Revs., **57**, 1179 (1957).
187. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1959.
188. J. Clark, D. Perrin, Quart. Rev., **18**, 295 (1964).
189. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, изд. МГУ, М., 1964.
190. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950.
191. К. Ингольд, Механизм и строение в органической химии, ИЛ, М., 1959.
192. Ch. Kraus, J. Phys. Chem., **60**, 129 (1958).
193. А. И. Штенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, М.—Л., 1949.
194. А. И. Штенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, М., 1960, разд. IV.
195. Н. А. Измайлов, И. Ф. Забара, Сб. работ по физической химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 310.
196. В. Людер, С. Цуффанти, Электронная теория кислот и оснований, ИЛ, М., 1950.
197. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. ХГУ, Харьков, 1959, гл. 7.
198. Л. Собчик, Кандид. диссертация, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1954.
199. H. Tsubomura, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 435 (1958).
200. А. И. Штенштейн, Вестн. АН Каз. ССР, **1953**, № 12, 32.
201. А. И. Штенштейн, Усп. химии, **21**, 914 (1952).
202. А. И. Штенштейн, Там же, **24**, 377 (1955).
203. Я. К. Сыркин, Укр. хим. ж., **22**, 23 (1956).
204. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, сер. биол., **1947**, 369.
205. K. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2615 (1934).
206. C. Witschonke, C. Kraus, Там же, **69**, 2472 (1947).
207. В. М. Казакова, Л. С. Фельдштейн, ЖФХ, **35**, 488 (1961).
208. Н. Г. Ярославский ЖФХ, **22**, 265 (1948).
209. П. П. Шорыгин, А. Х. Халилов, ЖФХ, **25**, 1475 (1951).
210. R. Bell, J. Crooks, J. Chem. Soc., **1962**, 3513.
211. M. Davis, M. Raabo, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5081 (1960).
212. C. Brissette, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., **38**, 34 (1960).
213. R. D. Waldron, J. Chem. Phys., **21**, 734 (1953).
214. P. J. Stone, J. C. Craig, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., **1958**, 52.
215. R. A. Heacock, L. Marion, Canad. J. Chem., **34**, 1782 (1956).
216. R. Nuttall, D. Sharp, T. Waddington, J. Chem. Soc., **1960**, 4965.
217. В. Чепон, C. Sandorfy, Canad. J. Chem., **36**, 1181 (1958).
218. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 1963.
219. T. Waddington, J. Chem. Soc., **1958**, 4340.
220. J. Ryan, Inorg. Chem., **2**, 348 (1963).
221. J. Ryan, Там же, **3**, 211, (1964).
222. J. Ryan, J. Phys. Chem., **64**, 1375 (1960).
223. J. Ryan, Там же, **65**, 1099 (1961).
224. J. Ryan, Там же, **65**, 1856 (1961).
225. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, М. Г. Кузина, Т. А. Демьянова, С. А. Никитина, Укр. физ. ж., **9**, 453 (1964).
226. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, С. А. Никитина, Радиохимия, **6**, 56 (1964).
227. В. М. Вдовенко, Т. А. Демьянова, М. Г. Кузина, А. А. Липовский, Там же, **6**, 49 (1964).
228. K. Watanabe, J. Mottl, J. Chem. Phys., **26**, 1773 (1957).
229. H. Jada, J. Tanaka, S. Nagakura, Bull. Soc. Chim. Japan, **33**, 1660 (1960).
230. M. Davis, H. Hetzer, J. Res. Nat. Bur. Stand., **46**, 496 (1951).
231. M. Davis, H. Hetzer, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4247 (1954).
232. А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, Изд. «Химия», М.—Л., 1964.
233. Справочник химика, под ред. Б. П. Никольского, **1**, 325, (1962).
234. К. Неннцеску, Органическая химия, ИЛ, М., 1963, т. 1, стр. 541.
235. R. Bell, J. Bayles, J. Chem. Soc., **1952**, 1518.
236. J. Bayles, A. Chetwyn, Там же, **1958**, 2328.
237. P. Rumpf, G. Girault-Vexlearschi, R. Schaal, Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 554.
238. A. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1949**, 1293.
239. N. Hall, M. Sprinkle, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3469 (1932).
240. R. Pearson, D. Vogelsong, Там же, **80**, 1038 (1958).
241. Н. Hall, Там же, **79**, 5444 (1957).
242. Н. Hall, Там же, **79**, 5441 (1957).
243. Н. Hall, J. Phys. Chem., **60**, 63 (1956).

244. R. W. Taft, M. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, N. Y., 1956.  
245. R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2729 (1952).  
246. R. W. Taft, Там же, **74**, 3120 (1952).  
247. R. W. Taft, I. Lewis, Там же, **80**, 2436 (1958).  
248. R. W. Taft, I. Lewis, Там же, **81**, 5343 (1959).  
249. R. W. Taft, S. Ehrenson, I. Lewis, R. Glick, Там же, **81**, 5352 (1959).  
250. R. W. Taft, Там же, **75**, 4231 (1953).  
251. J. Hansson, *Svensk Kemisk Tidskrift*, **67**, 256 (1955).  
252. G. Chremons, H. Zimmerman, *Chimia*, **18**, 265 (1964).  
253. R. Stewart, J. O'Donnell, *Canad. J. Chem.*, **42**, 1694 (1964).  
254. L. Hammett, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, N. Y., 1940, pp. 186—193.  
255. В. А. Пальм, *Усп. химии*, **30**, 1069 (1961).  
256. H. Jaffe, *Chem. Revs.*, **53**, 191 (1953).  
257. J. Roberts, H. Jaffe, *Tetrahedron*, **19**, Suppl 2, 455 (1963).  
258. T. Mead, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2149 (1962).  
259. L. Kuča, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **29**, 331 (1964).  
260. G. Barrow, E. Yerger, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 5211 (1954).  
261. E. Yerger, G. Barrow, Там же, **77**, 6206 (1955).  
262. M. Davis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **31**, 221 (1947).  
263. M. Davis, H. Hetzer, Там же, **48**, 381 (1952).  
264. G. Briegleb, *Ztschr. Elektrochem.*, **53**, 350 (1949).  
265. D. Pressman, M. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 994 (1957).  
266. P. Walden, E. Birr, *Ztschr., Phys. Chem.*, **160**, 327 (1932).  
267. M. Mizutani, Там же, **116**, 350 (1925).  
268. M. Mizutani, Там же, **118**, 327 (1925).  
269. T. Bissot, R. Parry, D. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 796 (1957).  
270. Н. А. Измайлов, Т. В. Можарова, *ЖФХ*, **34**, 1709 (1960).  
271. J. W. Bayles, A. F. Taylor, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 417.  
272. В. В. Фомин, *Химия экстракционных процессов*, Атомиздат, М., 1960.  
273. В. И. Кузнецов, *Усп. химии*, **23**, 654 (1954).  
274. К. А. Петров, В. Б. Шевченко, В. Г. Тимошев, Ф. А. Макляев, А. В. Фокин, А. В. Родионов, В. В. Баландина, А. В. Елькина, З. И. Нагнибеда, А. А. Волкова, *Ж. неорг. химии*, **5**, 498 (1960).  
275. В. Г. Тимошев, К. А. Петров, А. В. Родионов, В. В. Баландина, А. А. Волкова, А. В. Елькина, З. И. Нагнибеда, сб. *Экстракция*, Атомиздат, М., 1962, вып. 1, стр. 88.  
276. A. J. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962); перевод *Усп. химии*, **32**, 1270 (1963).  
277. J. Coetzee, J. Hedrick, *J. Phys. Chem.*, **67**, 221 (1963).  
278. И. А. Шека, *Работы по химии растворов и комплексных соединений*, сб. изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 73.  
279. О. А. Осипов, Ю. Б. Клетеник, *ЖОХ*, **31**, 2451 (1961).  
280. W. S. Muney, J. Coetzee, *J. Phys. Chem.*, **66**, 89 (1962).  
281. J. Hune, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 304 (1963).  
282. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, *ЖФХ*, **39**, 440 (1965).  
283. В. Н. Шестериков, В. С. Шмидт, *ЖФХ*, **39**, № 12, (1965).  
284. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, *Ж. неорг. химии*, **10**, 697 (1965).  
285. M. Emerson, E. Grunwald, M. Kaplan, R. Kromhout, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6312 (1960).  
286. H. C. Brown, M. Taylor, Там же, **69**, 1332 (1947).  
287. H. C. Brown, G. Barbaras, Там же, **69**, 1137 (1947).  
288. H. C. Brown, Там же, **67**, 374 (1945).  
289. H. C. Brown, Там же, **67**, 503 (1945).  
290. H. C. Brown, S. Sujishi, Там же, **70**, 2878 (1948).  
291. M. C. Brown, *Sci.*, **103**, 385 (1946).  
292. H. C. Brown, *Rec. Chem. Progr.*, **14**, 83 (1953).  
293. H. C. Brown, H. Bartholomay, M. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 435 (1944).  
294. H. C. Brown, D. McDaniel, O. Häfliger, *Determination of organic structures by Physical Methods*, N. Y., 1955, ch. 14.  
295. E. Gilbert, *Chem. Revs.*, **62**, 549 (1962).  
296. J. Moede, C. Curran, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 852 (1949).  
297. W. E. Byrd, *Inorg. Chem.*, **1**, 762 (1962).  
298. H. Tsubomura, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 40 (1960).  
299. E. J. Forman, D. Hume, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1949 (1959).  
300. M. Kilpatrick, *Chem. Revs.*, **13**, 131 (1933).  
301. J. Fritz, *Anal. Chem.*, **25**, 407 (1953).  
302. A. Allerhand, P. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 371 (1963).  
303. R. Wiederkehr, H. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **28**, 311 (1958).

- 
304. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Госхимиздат, М., 1956, гл. 3.
305. M. L. Good, F. Holland, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1683 (1962).
306. M. L. Good, F. Holland, Там же, **26**, 321 (1964).
307. А. А. Немодрук, Тр. комис. анал. химии, **14**, 141 (1963).
308. Б. Н. Ласкорин, сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, под ред. К. В. Чмутова, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 53.
309. T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 171 (1964).
310. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zifferero, Там же, **24**, 405, 547 (1962).
311. А. В. Николаев, Н. М. Синицын, С. М. Шубина, сб. Экстракция, Атомиздат, М., 1962, вып. 2, стр. 63.
312. А. В. Николаев, Н. М. Синицын, С. М. Шубина, Ж. структ. химии, **1**, 319 (1960).
313. T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 181 (1964).
314. Б. Н. Ласкорин, А. Г. Маурина, Р. А. Свиридова, сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, под ред. К. В. Чмутова, изд. АН СССР, М., 1963, стр. 124.
-