

УДК 541.8:547.333

**РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ АМИНОВ
В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ И ВЛИЯНИЕ
РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
СОЛЕЙ АМИНОВ**

В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков и Э. А. Межов

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение		2167
II. Состояние солей аминов различного строения, растворенных в малополярных растворителях		2168
III. Влияние строения и свойств аминов и разбавителей на растворимость солей аминов в системах без специфической сольватации		2175
IV. Влияние специфической сольватации на растворимость солей аминов в малополярных разбавителях		2180
V. Влияние несольватирующих разбавителей на экстракционные свойства солей аминов		2185
VI. Влияние специфической сольватации на экстракционные свойства солей аминов		2188

I. ВВЕДЕНИЕ

Соли аминов нашли широкое применение в качестве экстрагентов для извлечения кислот и солей металлов из водных растворов¹. Будучи вязкими и в некоторых случаях даже твердыми веществами, они, как и многие другие экстрагенты, применяются в виде растворов в несмешивающихся с водой малополярных разбавителях. Являясь веществами полярного строения, соли аминов во многих случаях относительно плохо растворяются в таких разбавителях, причем некоторые разбавители оказывают большое влияние на их экстракционную способность. Поэтому выбор подходящего разбавителя для солей аминов, разбавителя, в котором они были бы хорошо растворимы и не теряли бы своих экстракционных свойств, является важной задачей, и выяснение закономерностей, связывающих строение и свойства солей аминов и разбавителей с их взаимной растворимостью и экстракционной способностью растворов, имеет большое практическое значение.

Закономерности растворимости солей аминов в различных разбавителях и влияние разбавителей на экстракционную способность растворенных в них солей тесно связаны между собой, так как определяются одними и теми же факторами. Главным из этих факторов является соотношение энергий взаимодействия молекул экстрагента и экстрагируемого соединения друг с другом и с молекулами разбавителя². От соотношения энергий этих взаимодействий зависит и состояние молекул солей в растворе, которое в значительной степени определяет экстракционную способность и растворимость этих солей^{3,4}. Особенно сильно влияет на экстракционную способность и растворимость солей аминов специфическая сольватация положительно и отрицательно заряженных частей их молекул, обусловленная образованием водородных или донорно-акцепторных связей с разбавителем и приводящая к связыванию экстрагента или к значительному изменению его свойств⁵.

В настоящее время опубликовано много опытных данных о растворимости солей аминов в различных разбавителях и о влиянии разбавителей на экстракционные свойства этих солей. Цель настоящего обзора — систематизация этих данных и объяснение наблюдаемых закономерностей. Ввиду того, что характер этих закономерностей и подход к их объяснению может быть различным в зависимости от того, имеет ли место специфическая сольватация молекул соли амина молекулами разбавителя, представляется целесообразным рассмотреть раздельно явления, происходящие в системах со специфической сольватацией и без нее. Для объяснения явлений, наблюдаемых в системах без специфической сольватации, используются, в основном, термодинамические методы, так как механизм относительно слабых межмолекулярных взаимодействий в этих системах пока сравнительно мало изучен. Для систем, в которых наблюдается специфическая сольватация, закономерности растворимости и влияния разбавителя на экстракционную способность солей аминов различного строения могут быть качественно объяснены на основании описанных в литературе сведений о взаимодействиях молекул разбавителя с молекулами солей аминов. В начале настоящего обзора приводятся данные о состоянии солей аминов в малополярных растворителях, необходимые для понимания механизма этих взаимодействий.

II. СОСТОЯНИЕ СОЛЕЙ АМИНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ, РАСТВОРЕННЫХ В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Соли аминов, способные экстрагировать кислоты и соли металлов, обычно являются полярными веществами⁵. Дипольные моменты их молекул⁶ могут достигать 10—12D. Факторы, определяющие строение таких солей, подробно рассмотрены в ряде работ^{5, 7-11}.

В малополярных несольватирующих растворителях, ввиду низкой диэлектрической постоянной среды, растворенные соли аминов практически полностью находятся в недиссоциированном состоянии⁸⁻¹⁶. Вместе с тем, молекулы этих солей в таких растворах обычно заметно ассоциированы (полимеризованы). В настоящем обзоре целесообразно подробно рассмотреть данные об ассоциации солей аминов, так как степень ассоциации растворенного вещества непосредственно связана с его растворимостью. При увеличении до определенного предела размеров ассоциатов растворенных молекул происходит образование новой фазы*. Можно ожидать, что все факторы, способствующие снижению ассоциации соли амина в растворе, должны приводить к повышению ее растворимости.

Степень ассоциации определяется соотношением энергий взаимодействия полярных молекул (ионных пар) соли между собой и с молекулами растворителя. Очевидно, что взаимодействия молекул соли друг с другом способствуют ассоциации, а взаимодействия со средой — препятствуют ей.

Взаимодействие полярных молекул или ионных пар растворенного вещества друг с другом и со средой определяется рядом сил различного характера¹⁷⁻²² — электростатическими и дисперсионными. Важную роль могут играть также слабые донорно-акцепторные взаимодействия, приводящие к образованию малоустойчивых комплексов с переносом заряда (КПЗ). В некоторых случаях образуются водородные или относительно прочные донорно-акцепторные связи молекул растворенного ве-

* Как отмечает Воюцкий³, «...ассоциаты являются зародышами новой фазы в старой, причем здесь мы имеем яркий пример перехода количества в качество».

щества друг с другом или с молекулами растворителя. Ниже кратко охарактеризованы эти основные виды взаимодействий и рассмотрено их влияние на ассоциацию молекул солей аминов различного строения в малополярных разбавителях.

Энергия взаимодействия катиона и аниона соли с растворителем, обусловленная электростатическими силами, определяется по Борну²³ соотношением

$$A = \frac{Z^2 e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right), \quad (1)$$

где Ze и r — соответственно заряд и радиус иона; D — диэлектрическая постоянная среды. Из этого соотношения следует, что энергия электростатического взаимодействия ионов со средой снижается при уменьшении диэлектрической постоянной среды. В малополярных или неполярных растворителях (насыщенных углеводородах, бензоле, его алкилзамещенных производных и т. п.) энергия электростатического взаимодействия ионов соли с растворителем очень мала. То же относится к энергии диполь-дипольного взаимодействия молекул растворенного вещества с молекулами растворителя. Согласно расчетам Кизома²⁴, средняя энергия притяжения между диполями определяется формулой

$$A = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3r^6 kT}, \quad (2)$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты ионных пар или молекул; r — расстояние между ними; k — константа Больцмана; T — абсолютная температура. Очевидно, что диполь-дипольное взаимодействие диполей соли с молекулами неполярного растворителя может обуславливаться только возникновением индуцированных диполей в этих молекулах и для неполярных растворителей со слабо поляризующимися молекулами также должно быть малым. Согласно формуле (2) электростатическое взаимодействие полярных молекул соли друг с другом должно быть относительно велико. Это взаимодействие усиливается при увеличении дипольных моментов молекул, при уменьшении расстояния между диполями (т. е. при уменьшении размеров молекул соли), а также при снижении температуры.

Ввиду того, что в неполярных несольватирующих растворителях взаимодействие молекул солей со средой мало, а взаимодействие их друг с другом значительно, в таких системах наблюдается заметная ассоциация солей. При увеличении полярности растворителя можно ожидать усиления электростатического взаимодействия молекул соли с этим растворителем и снижения ассоциации.

Взаимодействие молекул солей аминов с молекулами неполярных органических растворителей в значительной степени определяется дисперсионными силами, которые возрастают при увеличении электронной поляризуемости этих молекул^{25, 26}. Эти силы противодействуют ассоциации растворенных солей, однако, будучи относительно слабыми, могут являться причиной заметного уменьшения ассоциации только в тех случаях, когда электростатическое взаимодействие молекул солей друг с другом снижено сильным экранированием их зарядов длинными углеводородными цепочками, входящими в состав соли.

Комплексы с переносом заряда (КПЗ) могут образоваться при взаимодействии многих соединений, в том числе неполярных^{21, 27-43}. В этих комплексах одно из соединений выступает в роли кислоты Льюиса, дру-

гое — в роли основания. Константы устойчивости таких комплексов обычно не превышают нескольких единиц, а энергия взаимодействия не превышает 0,5—1 ккал/моль⁴⁰. Тем не менее, такие взаимодействия, по-видимому, могут оказывать большое влияние на состояние некоторых солей в растворах⁴⁴. Описана^{41, 45–48} способность многих ароматических углеводов образовывать КПЗ. В большинстве случаев ароматические углеводороды выступают в таких комплексах в роли оснований, однако описано также их участие и в роли кислот Льюиса^{49, 50}. Соли первичных и вторичных аминов в таких комплексах в принципе могут выступать в роли кислот Льюиса, если взаимодействие осуществляется через катион соли, и в роли оснований, — если взаимодействие осуществляется через анион соли. Соли длинноцепочечных третичных алкиламинов, в отличие от солей вторичных и первичных аминов, по-видимому, не могут выступать в роли кислот Льюиса, так как положительный заряд катиона в них сильно экранирован алкильными группами, и могут выступать лишь в качестве оснований. Прочность КПЗ, в которых ароматический разбавитель является основанием, возрастает с ростом его основности, которая может быть оценена, исходя из данных об индуктивных эффектах заместителей в бензольном кольце²⁵. Очевидно, что образование КПЗ между молекулами солей аминов и разбавителей должно противодействовать ассоциации в рассматриваемых системах. Однако необходимо отметить, что образование КПЗ не всегда может существенно изменить ассоциацию соли амина, так как энергия связи в этих комплексах невелика.

Наиболее сильные взаимодействия молекул соли амина с молекулами растворителя и друг с другом возникают, когда между этими молекулами образуются водородные связи. Такие связи возможны между анионами солей аминов (которые, как известно⁵, обладают электронодонорными свойствами) и молекулами растворителя, если в состав последних входят электроположительные атомы водорода*. Образование водородных связей возможно также между содержащими электроположительные атомы водорода катионами солей аминов и молекулами растворителей, являющихся донорами** электронов^{14, 15, 52–60}. Эти связи настолько прочны (энергия 4–6 ккал/моль), что во многих случаях оказывают решающее влияние на ассоциацию солей в растворах⁶¹. В системах со специфической сольватацией такого типа растворенные соли третичных аминов обычно находятся в мономерном состоянии.

Наиболее прочные ассоциаты молекул соли возникают тогда, когда водородные связи образуются между анионами одних молекул соли амина и катионами других молекул этой соли. Такие ассоциаты, по-видимому, могут образоваться главным образом в растворах солей первичных аминов, в состав катионов которых входят электроположительные атомы водорода, не защищенные большим числом алкильных цепочек.

Из изложенного выше следует, что в малополярных несольватирующих растворителях взаимодействие полярных молекул солей аминов друг с другом и, соответственно, их ассоциация должны возрастать при увеличении дипольных моментов этих молекул и уменьшаться при увеличении размеров последних и росте температуры. Ассоциация солей должна снижаться при росте полярности разбавителя и его способности образовывать с солью комплексы с переносом заряда или водородные связи

* К таким растворителям относятся спирты, кислоты, хлороформ и др.^{21, 25}.

** К таким растворителям относятся кетоны, эфиры, ароматические соединения с подвижными π -электронами, нитросоединения, нитрилы и др.^{21, 25}.

и возрастать при образовании таких связей молекул соли друг с другом. Ниже приведены литературные данные о влиянии некоторых из этих факторов на ассоциацию солей аминов в растворах.

1. Влияние полярности молекул растворенных солей аминов на их ассоциацию в растворах

По данным работ^{62, 63}, для ряда солей близкого строения, дипольные моменты молекул которых составляют 0,29, 1,20, 1,66 и 2,67⁶⁴⁻⁶⁶, степень ассоциации в бензольных растворах равна, соответственно, 9, 12, 20 и 60. Для солей аминов степень ассоциации также возрастает с ростом полярности их молекул⁶⁷⁻⁷¹. Сравнение опубликованных данных показывает, что в бензольных растворах степень ассоциации солей триоктиламмония растет в последовательности перхлорат⁷² > бисульфат^{73, 77} > нитрат^{68, 69} > сульфат⁷⁸ в соответствии с ростом их полярности. Ассоциация галогенидов трилауриламмония в бензоле, четыреххлористом углероде и циклогексане увеличивается в последовательности — иодид > бромид > хлорид⁷⁹, что также согласуется с изменением полярности этих солей.

2. Влияние размеров и формы молекул растворенных солей аминов на их состояние в растворе

В работах^{6, 52, 68, 80-87} показано, что увеличение длины алкильных цепочек в аминах приводит к снижению ассоциации их азотнокислых солей. При одинаковых концентрациях нитратов децилдиметил-, три-*n*-октил-, три-*n*-децил- и три-*n*-додециламмония в *p*-ксилоле степень ассоциации их составляет⁶⁸, соответственно, ~12, 3—4, 2 и 2. Нитраты три-*n*-алкиламинов с длиной углеводородных цепочек выше C₁₀ в растворителях типа ксилола и бензола, по-видимому, не образуют ассоциатов выше димеров^{68, 88, 89}. Из данных работы⁹⁰ следует, что тенденция сульфатов аминов к ассоциации также снижается при удлинении их алкильных цепочек.

В работах^{91, 92} показано, что соли некоторых вторичных аминов более сильно ассоциированы в малополярных растворителях, чем соли соответствующих третичных аминов, образованные с теми же кислотами. Это может быть объяснено меньшими стерическими препятствиями для сближения и взаимного притяжения дипольных молекул в случае солей вторичных аминов по сравнению с солями третичных аминов*.

Снижению ассоциации многих солей, включающих органические радикалы^{62, 63, 93}, в том числе солей аминов⁹, способствует наличие двойных связей в углеводородных цепочках их молекул, так как двойные связи увеличивают жесткость этих цепочек и, соответственно, создаваемые ими стерические препятствия для сближения молекул солей.

Степень ассоциации солей аминов в неполярных растворителях может зависеть от их концентрации в растворах^{69, 71}, причем характер зависимости различен для солей различного строения⁹. Ассоциация большинства солей третичных аминов увеличивается с ростом их концентрации, затем проходит через максимум и снижается при дальнейшем росте концентрации соли^{9, 69}. Для солей третичных аминов с большими анионами степень ассоциации при умеренных концентрациях растет в соответствии с законом действия масс^{67, 71, 72, 75, 79, 94}. Для солей с относительно малы-

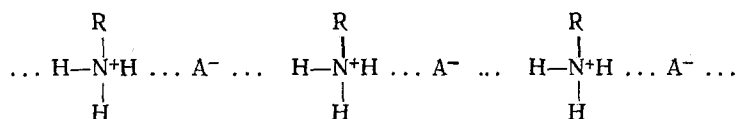
* Одной из причин более слабой ассоциации солей третичных аминов является также отсутствие межмолекулярных водородных связей между молекулами солей этих аминов.

ми анионами⁹, например для нитратов три-*n*-октиламмония⁹⁵⁻⁹⁷, три-*n*-гексиламмония^{98, 99}, галогенидов трибензиламмония⁹ и некоторых других солей подобно строению¹⁰⁰ ассоциация увеличивается с ростом концентрации медленнее, чем это следует из закона действия масс*.

Особое место занимают высокоассоциированные соли, полимеризация которых обусловлена образованием межмолекулярных водородных связей. Эти соли при любых концентрациях сильно ассоциированы.

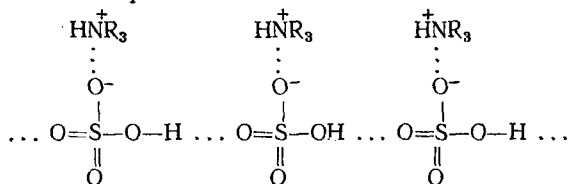
3. Влияние возникновения водородных связей между молекулами солей аминов на их состояние в растворах

Образование межмолекулярных водородных связей наиболее характерно для солей первичных аминов, так как в катионах этих солей имеется по три электроположительных атома водорода, способных участвовать в образовании таких связей^{4, 53-60, 100-107}. С другой стороны, известно, что анионы солей аминов могут служить акцепторами протонов⁵. Поэтому предполагается^{5, 51, 68}, что водородные связи могут возникать между катионами и анионами разных молекул соли первичного амина с образованием относительно прочных и крупных ассоциатов типа:



Соли третичных аминов, особенно аминов с длинными цепочками, не могут образовывать таких связей из-за стерических препятствий и в связи с меньшим числом электроположительных атомов водорода. Для солей вторичных аминов вследствие меньших стерических препятствий образование межмолекулярных водородных связей более вероятно. Однако криоскопические исследования показывают⁶⁸, что нитраты вторичных аминов ассоциированы не на много сильнее, чем нитраты третичных аминов. По-видимому, образование межмолекулярных водородных связей для солей вторичных аминов с длинными алкильными цепочками мало характерно.

Для солей вторичных и третичных аминов образование межмолекулярных водородных связей можно ожидать лишь в том случае, если это кислые соли двух- или многоосновных кислот^{76, 108}. В этом случае можно предположить образование ассоциатов типа:



в которых протоны анионов одних молекул соли взаимодействуют с электронодонорными атомами анионов других молекул соли. Действительно, показано, что кислые сульфат^{74-78, 108} и оксалат¹⁰⁹ три-*n*-октиламмония ассоциированы сильнее, чем соответствующие средние соли этих кислот. Однако причиной более сильной ассоциации кислых солей может быть не только образование межмолекулярных водородных связей между их молекулами, но также и более высокая полярность этих солей⁷⁸, обусловленная несимметричностью их строения.

* Для ассоциации этих солей закон действия масс соблюдается, вероятно, только при очень низких концентрациях.

Можно ожидать, что на ассоциацию солей аминов может оказывать влияние образование водородных связей между анионами этих солей и молекулами воды в случае ее присутствия в системе. Барроу с сотрудниками¹⁰³ показали, что присутствие воды может приводить к димеризации солей аминов, с образованием соединений типа АминНА...Н—О—Н... АНАмин, где НА — кислота, входящая в состав соли. Ранее Вдовенко с сотрудниками⁸⁸, а также Хогфелд¹⁰⁴ установили, что нитрат три-*n*-октиламмония в присутствии воды образует гидраты. Однако из работ^{68, 69} следует, что влияние воды на ассоциацию нитратов триалкиламмония невелико.

При наличии водородных связей между молекулами соли амина ассоциация соли может быть значительно снижена только в результате специфической сольватации молекул соли молекулами растворителя — несольватирующие растворители относительно мало влияют на состояние соли в растворе. Если же ассоциация соли амина происходит только вследствие диполь-дипольных взаимодействий, то природа и свойства несольватирующего растворителя (диэлектрическая постоянная и др.) оказывают значительное влияние.

4. Влияние диэлектрической постоянной среды на состояние солей аминов в растворе

Влияние свойств растворителей на ассоциацию молекул солей аминов в растворах исследовано рядом авторов в связи с изучением электропроводности этих солей^{8, 9, 80–86, 100–112}, а также в связи с исследованиями экстракции кислот и солей металлов солями аминов^{68, 69, 73–77, 79, 87, 98, 113–116}. В работах Сухотина⁸ и Крауса с сотрудниками^{6, 9, 80–86} показано, что соли третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований, находящиеся в мономерном состоянии в полярных растворителях (например, в нитробензоле), переходят в ассоциированное состояние в бензоле и других неполярных растворителях. Фомин и Потапова⁶⁹, Фомин, Загорец и Моргунов⁷⁴, Шмидт и Шестериков⁶⁸, Фролов и Сергиевский⁷⁷, Вдовенко и Чайхорский с сотрудниками^{88, 98} и другие авторы^{70, 79, 87, 113, 115, 116}, исследовавшие состояние солей различных третичных алкиламинов в *p*-ксилоле, бензоле и толуоле, показали, что в этих малополярных растворителях соли аминов заметно ассоциированы. Увеличение степени ассоциации, наблюдаемое при снижении диэлектрической постоянной среды, находится в соответствии с происходящим при этом ослаблением электростатического взаимодействия молекул соли со средой, вытекающими из формул (1) и (2).

5. Ассоциация молекул солей в различных неполярных растворителях

Диэлектрическая постоянная не является единственным свойством растворителя, определяющим ассоциацию растворенной в нем соли. Например, ассоциация нитратов триалкиламмония в октане¹¹³ намного выше ассоциации этих солей в бензоле и *p*-ксилоле⁶⁸, хотя диэлектрические постоянные всех этих растворителей близки между собой и дипольные моменты их молекул равны нулю¹¹⁷. По данным Палита¹¹⁸, степень ассоциации пропионата додециламмония в бензоле и в циклогексане составляет, соответственно, ~5 и ~10, а олеата дидециламмония ~3 и 10, хотя молекулы обоих этих растворителей неполярны. Степень ассоциации в этих одинаковых по полярности растворителях различна также для галогенидов трилауриламмония⁷⁹.

Указанные различия степени ассоциации солей в различных неполярных растворителях обусловлены различной силой некулоновских (дисперсионных и др.) взаимодействий этих неполярных растворителей с растворенными солями аминов, а также, по-видимому, образованием нестойких КПЗ между солями аминов и некоторыми растворителями. Для ориентировочной оценки влияния этих взаимодействий на ассоциацию могут быть использованы величины параметров Гильдебранда δ , характеризующие силу взаимодействия молекул каждого из компонентов раствора между собой^{2, 19, 45, 119, 120}. Чем больше различие силовых полей молекул различных компонентов раствора, т. е. чем больше разность между характеризующими их параметрами δ , тем больше должна проявляться тенденция одинаковых молекул к ассоциации*. Величины δ для солей аминов обычно значительно выше, чем для большинства неполярных растворителей, и составляют^{121, 122} 10—14 кал^{1/2} см^{-3/2}. Для малополярных растворителей величины δ лежат в пределах 7—9 кал^{1/2} см^{-3/2} (см. таблицу). Из таблицы видно, что разность величин δ соли и раство-

Параметры δ некоторых растворителей^{19, 45, 119, 124—126}

Класс соединений	Растворитель	δ	Класс соединений	Растворитель	δ
Насыщенные углеводороды с открытой цепью	3,2-Диметилпропан	6,2	Ароматические углеводороды	<i>n</i> -Бутилбензол	8,6
	2-Метилбутан	6,8		<i>n</i> -Пропилбензол	8,6
	<i>n</i> -Пентан	7,1		Этилбензол	8,8
	<i>n</i> -Гексан	7,3		Толуол	8,9
	<i>n</i> -Гептан	7,4		Бензол	9,2
	<i>n</i> -Октан	7,5		<i>o</i> -Ксилол	9,0
	<i>n</i> -Нонан	7,6		<i>m</i> -Ксилол	8,8
	<i>n</i> -Декан	7,7		<i>p</i> -Кси тол	8,8
	<i>n</i> -Додекан	7,8		Мезитилен	8,8
	<i>n</i> -Тетрадекан	7,9		Стирол	9,3
	<i>n</i> -Гексадекан	8,0		Нафталин	9,9
	Изооктан	6,8		Нитробензол	10,0
	Изопентан	6,6		Бромбензол	10,0
Ненасыщенные углеводороды	1-Гексен	7,3	Галоидзамещенные углеводороды	<i>o</i> -Дихлорбензол	11,0
	1-Октен	7,6		Хлорбензол	9,5
	1,5-Гексадиен	7,7		CCl ₄	8,6
Циклические насыщенные углеводороды	Циклопентан	8,1	Другие соединения	CHCl ₃	9,3
	Циклогексан	8,2		CHBr ₃	10,5
	Циклопептан	8,5		CH ₂ Cl—CH ₂ Cl	9,0
	Циклооктан	8,6		CH ₂ Br—CH ₂ Br	9,6
	Метилциклогексан	7,8		Нитрометан	12,6
				Сероуглерод	10,0
		Диоксан	10,0		
		Пиридин	10,7		
		Ацетонитрил	11,9		
		Метиловый эфир	8,8		

рителя увеличивается при переходе от ароматических углеводородов к алифатическим углеводородам, что согласуется с литературными данными об ассоциации солей аминов в этих растворителях. Из таблицы видно также, что величина δ для циклогексана ниже, чем для бензола. В соответствии с этим находятся приведенные выше факты¹¹⁸ более сильной ассоциации солей додецил- и трилауриламмония в циклогексане, чем в бензоле. Из данных работы¹²³ можно сделать заключение о более высокой степени ассоциации хлорида триоктиламмония в циклогексане, чем в толуоле, что также согласуется с более высокой величиной δ для толуо-

* Очевидно, что эти соображения могут быть вполне справедливыми только при отсутствии специфических взаимодействий растворителя и растворенного вещества.

ла. В предельных углеводородах с открытой цепью, величины δ которых значительно ниже, чем у циклических углеводородов и наиболее сильно отличаются от величин δ солей аминов, степень ассоциации этих солей наиболее велика¹¹³. В четыреххлористом углероде соли аминов менее ассоциированы, чем в циклогексане⁷⁹, так как величина δ для CCl_4 выше, чем для цикло- C_6H_{12} . Исходя из данных таблицы можно ожидать также, что ассоциация солей, растворенных в алициклических углеводородах, должна снижаться при переходе от циклопентана к циклооктану.

Сила взаимодействия между молекулами различных веществ в растворе зависит также от их молярных объемов⁴⁵. Поэтому в пределах одного класса растворителей удовлетворительное соответствие между величинами δ и изменениями ассоциации солей наблюдается только при сравнении растворителей с близкими молярными объемами.

6. Ассоциация солей и их растворимость

На основании всех приведенных выше данных о влиянии свойств солей и растворителей на ассоциацию можно сделать предварительные выводы о влиянии этих свойств на растворимость солей аминов в неполярных и малополярных разбавителях. Поскольку уменьшение ассоциации соли приводит к повышению ее растворимости, можно ожидать, что растворимость солей аминов должна увеличиваться с уменьшением дипольных моментов молекул этих солей, с ростом числа и длины алкильных цепочек в их молекулах, с введением двойных связей в алкильные цепочки, с ростом диэлектрической постоянной растворителя и (для неполярных несольватирующих растворителей с близкими молярными объемами) с ростом параметров δ этих растворителей, а также с ростом температуры. Возникновение межмолекулярных водородных связей или донорно-акцепторных комплексов и КПЗ между молекулами соли амина должно снижать ее растворимость (вследствие чего соли первичных аминов и кислые соли многоосновных кислот плохо растворимы), а возникновение таких связей с разбавителями должно повышать растворимость. Описанные в литературе закономерности растворимости хорошо согласуются с этими выводами.

III. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ АМИНОВ И РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ АМИНОВ В СИСТЕМАХ БЕЗ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ

Многие выводы о закономерностях растворимости солей аминов в малополярных разбавителях, сделанные выше на основании рассмотренного состояния этих солей в растворах, могут быть обоснованы также с помощью термодинамических методов. При этом в некоторых случаях представляется возможность предсказывать растворимость количественно.

С точки зрения термодинамики растворимость может определяться факторами двух различных типов: 1) не зависящими от природы растворителя и обуславливаемыми только природой растворенного вещества и 2) зависящими от свойств не только растворенного вещества, но и растворителя.

В случае систем, подчиняющихся закономерностям идеальных растворов, растворимость твердых веществ не зависит от природы жидкого растворителя. Жидкости в идеальных системах смешиваются между собой в любых отношениях.

Для многих реальных систем взаимная растворимость жидкостей ограничена, а растворимость твердых веществ в жидкостях зависит не

только от их свойств, но и от природы растворителя. В тех случаях, когда реальные системы подчиняются закономерностям теории регулярных растворов¹⁹, величины растворимости могут быть рассчитаны на основании параметров δ растворенного вещества и растворителя. Для растворов, поведение которых отклоняется от предусмотренного теорией регулярных растворов, количественное предсказание растворимости затруднено. Однако большие изменения растворимости при переходе от одной системы к другой могут быть качественно предсказаны на основании этой теории с учетом отклонений, ожидаемых исходя из данных о специфических взаимодействиях в этих системах. Поэтому представляет интерес рассмотреть соответствие данных о растворимости солей аминов с закономерностями, ожидаемыми для идеальных и регулярных растворов.

1. Растворимость в идеальных системах

В идеальных системах растворимость твердых веществ определяется уравнением Шредера^{127, 128}

$$\ln N = -\frac{\Delta H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}} - T)}{RT_{\text{пл}}T} \quad (3)$$

где N — мольная доля растворенного вещества в насыщенном растворе, $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота, $T_{\text{пл}}$ — температура плавления растворенного вещества, T — температура системы.

Из уравнения (3) следует, что растворимость твердых веществ в идеальных жидких системах снижается при увеличении теплоты и температуры плавления и растет при повышении температуры системы. Из этого уравнения видно также, что при температуре плавления растворимость неограничена, т. е. идеальные жидкости взаимно растворимы в любых соотношениях. Экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением Шредера для растворов некоторых неполярных веществ в неполярных разбавителях¹²⁹. Очевидно, что какие-либо, даже качественные выводы о растворимости солей аминов в малополярных разбавителях из уравнения (3) можно пытаться делать только для высокомолекулярных аминов с очень большими органическими радикалами, экранирующими дипольные моменты солей и приближающими их поведение и свойства к свойствам неполярных углеводов.

Соли третичных аминов с достаточно высокими молекулярными весами являются твердыми веществами и их температуры плавления растут с увеличением молекулярного веса. Соли аминов с очень длинными углеводородными цепочками плохо растворимы даже в относительно полярных растворителях, что согласуется с выводами из уравнения (3). Из этого следует, что рост растворимости солей аминов в неполярных растворителях при удлинении углеводородных цепочек аминов, ожидаемый из соображений, связанных с ассоциацией солей, должен наблюдаться только до определенных пределов. При чрезмерно длинных алкильных цепочках соли аминов оказываются малорастворимыми вследствие повышения их температуры плавления.

2. Растворимость в системах, подчиняющихся закономерностям регулярных растворов

Регулярными растворами являются такие растворы, в которых обеспечивается вполне равномерное и беспорядочное распределение компонентов, силовые поля молекул симметричны и молекулярные объемы молекул не очень различаются между собой¹⁹. Лучше всего соответствуют

этому определению и наиболее точно подчиняются выведенным для регулярных растворов закономерностям растворы неполярных веществ в неполярных растворителях^{45, 119, 120}. Для регулярных растворов растворимость отличается от идеальной, однако это отличие может быть количественно учтено с помощью уравнений, включающих параметры δ . Растворимость твердых веществ в регулярных растворах определяется⁴⁵ уравнением

$$\ln a_{\text{ТВ}}^i = \ln \varphi_2 + \varphi_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right) + \frac{V_2 \varphi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2}{RT}, \quad (4)$$

где $a_{\text{ТВ}}^i$ — идеальная растворимость, рассчитанная по уравнению (3); φ_1 и φ_2 — объемные доли растворителя и растворенного вещества в насыщенном растворе; V_1 и V_2 — молярные объемы этих веществ; δ_1 и δ_2 — их параметры растворимости.

Из уравнения (4) следует, что при прочих равных условиях растворимость должны быть тем выше, чем меньше разность $\delta_2 - \delta_1$. Гильдебранд¹³⁰⁻¹³² отмечает приближенный характер уравнения (4) и указывает на то, что применение этого уравнения к расчету растворимости полярных веществ следует производить с осторожностью¹⁹, несмотря на то, что в литературе¹³³ описаны величины δ для многих полярных веществ. Хотя соли аминов являются полярными веществами, известно, что для многих полярных веществ с объемистой углеводородной частью положения теории регулярных растворов соблюдаются с тем большей точностью, чем больше объем неполярных радикалов в молекулах этих веществ¹³⁴. Первая попытка приложения теории регулярных растворов к определению растворимости солей аминов в неполярных растворителях была предпринята Кертесом^{121, 122}, который определил величины δ для ряда хлоридов третичных, вторичных и первичных алкиламинов по их растворимости в различных растворителях. При этом в различных растворителях для каждой соли получились близкие значения δ . Из этого следует, что для растворов длинноцепочечных алкиламинов, по-видимому, соблюдаются (по крайней мере приближенно) закономерности, характерные для регулярных растворов. Для хлоридов первичных, вторичных и третичных алкиламинов величины δ равны^{121, 122}, соответственно, $\sim 13-14$, $\sim 11-12$ и $10,5-10,6$, что согласуется с более высокой растворимостью солей третичных аминов в малополярных растворителях. В соответствии с уравнением (4) и величинами δ , приведенными в таблице*, растворимость солей аминов в насыщенных углеводородах значительно ниже, чем в ароматических или в четыреххлористом углеороде. Можно ожидать, что и для других солей аминов закономерности растворимости в несольватирующих растворителях будут аналогичными.

При близких величинах молярных объемов различных растворителей растворимость солей аминов должна возрастать с увеличением δ растворителя. Из данных таблицы можно сделать вывод, что для ароматических углеводородов последовательность растворяющей способности будет следующей: нитробензол > хлорбензол > бензол > толуол > ксилол \sim этилбензол > *n*-пропилбензол. Это соответствует наблюдаемой в действительности растворяющей способности указанных растворителей по отношению к солям аминов¹³⁵. Наблюдаемая последовательность указывает на то, что с увеличением числа и длины алкильных заместителей у бензола растворяющая способность растворителя снижается. Интересен параллелизм между увеличением кислотных свойств (ростом ионизационного потенциала¹³⁶) замещенных производных бензола и их раство-

* Здесь и далее упоминается таблица, приведенная на стр. 2174.

ряющей способностью по отношению к солям третичных аминов. Для этого ряда соединений растворяющая способность уменьшается со снижением кислотных свойств. Если эта закономерность соблюдается и для других производных бензола, то можно ожидать, что все производные с заместителями, имеющими положительные индуктивные эффекты, являются более слабыми растворителями, чем производные с отрицательными индуктивными эффектами заместителей^{137, 138}. Эти данные находят объяснение, если предположить, что растворимость солей аминов увеличивается с ростом кислотно-основного взаимодействия анионов солей аминов с молекулами растворителей.

Из данных таблицы можно ожидать, что циклогексан является лучшим растворителем, чем углеводороды с открытой цепью, но уступает ароматическим углеводородам. Действительно, растворимость хлорида три-*n*-октиламмония в циклогексане ниже, чем в толуоле, однако значительно выше, чем в насыщенных углеводородах¹²³. При выборе ароматических углеводородов для растворения солей аминов, очевидно, следует, по возможности, избегать соединений с большим числом и длиной присоединенных к бензольному кольцу алкильных цепочек. С данными таблицы хорошо согласуются известные факты хорошей растворимости солей аминов в нитрометане, хлороформе, пиридине¹³⁹. Из данных таблицы можно ожидать, что присутствие нафталина в бензоле или четыреххлористом углеводе может повысить их растворяющую способность, а также, что растворяющая способность алициклических углеводородов должна изменяться в последовательности: циклооктан > циклогептан > циклогексан > циклопентан > метилциклогексан.

Растворимость жидкости в теории регулярных растворов определяется соотношением^{19, 5, 119}:

$$\ln N_2 = -\frac{V_2\varphi_1^2}{RT}(\delta_2 - \delta_1)^2, \quad (5)$$

где индексами 2 и 1 обозначены величины, относящиеся к растворенному веществу и растворителю*. Таким образом, и для жидкостей растворимость определяется разностью $\delta_2 - \delta_1$ и, следовательно, для растворимости жидких солей аминов следует ожидать соблюдения тех же закономерностей, что и для твердых.

Для ориентировочной оценки возможности растворения солей аминов в растворителях, не проявляющих специфической сольватации, представляет интерес выведенное из теории регулярных растворов⁴⁵ уравнение, связывающее критическую температуру растворения смеси жидкостей с параметрами δ :

$$T_{кр} = (\delta_1 - \delta_2)^2(V_1 + V_2)/4R \quad (6)$$

где V_1 и V_2 — мольные объемы компонентов смеси. С помощью этого уравнения, зная величину δ для соли амина, можно ориентировочно определить в каких растворителях она будет растворима при обычных температурах. Подставляя в уравнение (6) значения δ для солей аминов, определенные Кертесом^{121, 122}, и известные значения δ для различных растворителей, легко установить, что для растворов этих солей в ароматических и хлорзамещенных углеводородах величины $T_{кр}$ лежат значительно ниже, а для их растворов в алифатических углеводородах — значительно выше комнатной температуры, что согласуется с данными по растворимости.

* Это уравнение справедливо при $V_2 \cong V_1$. При больших различиях этих величин используются более сложные уравнения⁴⁵.

Таким образом, выводы из теории растворимости для регулярных растворов согласуются с наблюдаемыми закономерностями растворимости солей аминов, и формулы этой теории в сочетании с известными величинами δ могут быть использованы для полуколичественного предсказания растворимости солей в различных растворителях.

Все насыщенные углеводороды являются плохими растворителями для солей аминов. Вместе с тем, между растворяющей способностью отдельных насыщенных углеводородов имеются заметные различия. Так, по данным работ^{121, 122, 140–142}, объемная растворимость солей аминов и некоторых других полярных органических соединений в углеводородах снижается с увеличением длины цепочки углеводорода. Например, растворимость нитрата тридециламмония в октане выше, чем в декане¹⁴³. Вместе с тем величины δ углеводородов при увеличении длины цепочки несколько увеличиваются. При исследовании растворимости воды в насыщенных углеводородах наблюдались подобные закономерности¹⁴⁴. Растворимость воды, выраженная в мольных долях, несколько увеличивается при росте длины алкильных цепочек и это увеличение находится в полном соответствии с ожидаемым по формуле (5). Однако при переходе к длинноцепочечным углеводородам рост мольных объемов происходит настолько быстро, что объемная растворимость воды в них снижается, в то время как растворимость, выраженная в мольных долях, растет.

Таким образом, в случаях, когда при переходе от одних веществ к другим величины δ изменяются незначительно, основное влияние на растворимость (в объемных долях) оказывает изменение мольных объемов; при увеличении мольного объема растворителя объемная растворимость растворяемого вещества снижается. Этот вывод находится также в соответствии с правилом растворимости, выведенным Семенченко^{145–147}. Согласно этому правилу, взаимная растворимость двух веществ увеличивается при уменьшении разности их «обобщенных моментов», выражаемых отношениями дипольных моментов молекул к их мольным объемам. Поскольку полярность молекул солей аминов значительно выше полярности молекул разбавителей, обобщенные моменты солей аминов также выше обобщенных моментов разбавителей. Поэтому растворимость солей в разбавителях должна возрастать при увеличении обобщенного момента разбавителя и при уменьшении обобщенного момента соли амина. Очевидно, что в случае малых изменений дипольных моментов при переходе от одного соединения к другому основное влияние на растворимость должны оказывать величины мольных объемов. Растворимость соли должна возрастать с увеличением ее мольного объема (так как это приводит к снижению ее обобщенного момента) и при уменьшении мольного объема растворителя. Наблюдаемые закономерности растворимости солей аминов в различных растворителях согласуются с этими выводами из правила Семенченко. Например, нитраты триалкиламинов располагаются по своей растворимости в неполярных растворителях в последовательности: трилауриламмин > тридециламмин > триоктиламин¹⁴³, а сульфаты аминов в последовательности: третичный амин > вторичный амин > первичный амин^{108, 114, 135}.

Из приведенных данных можно также сделать вывод, что растворимость солей ароматических аминов и аминов с циклическими радикалами должна быть ниже растворимости солей *n*-алкиламинов с тем же числом углеродных атомов, так как мольные объемы арил- и циклоалкиламинов ниже объемов соответствующих *n*-алкиламинов.

Таким образом, используя правило Семенченко или уравнения теории регулярных растворов, можно полуколичественно предвидеть ра-

створимость различных солей аминов в разбавителях различного строения. Возможность применения для этой цели теории регулярных растворов, вероятно, будет расширяться по мере увеличения данных о величинах δ различных солей аминов и разбавителей.

Как уже отмечалось, эти критерии оказываются недействительными при наличии сильных специфических взаимодействий между компонентами растворов. Так, хлороформ в ряде случаев оказывается более сильным растворителем, чем бензол, несмотря на то, что величина δ хлороформа мало отличается от δ бензола. Эти отклонения связаны с тем, что в системах соль амина — хлороформ имеет место специфическая сольватация, оказывающая большое влияние на растворимость.

IV. ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ АМИНОВ В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАЗБАВИТЕЛЯХ

Соли аминов хорошо растворяются в растворителях, сольватирующих их катионы или анионы вследствие образования водородной связи. Поэтому вещества кислотного характера, способные участвовать в образовании водородных связей с анионами солей аминов^{5, 86, 95, 96, 148-155} (органические кислоты и спирты, некоторые хлорзамещенные углеводороды), а также вещества основного характера, способные участвовать в образовании водородных связей с катионами солей аминов^{5, 97, 148, 156} (эфиры, кетоны, нитросоединения, некоторые амины), обычно являются хорошими растворителями для солей аминов и смешиваются с ними во всех отношениях. Образова соединения с солями аминов, эти вещества препятствуют ассоциации последних* и переводят их в растворенное состояние. Разбавители основного характера являются более эффективными растворителями для солей первичных и вторичных аминов, чем для солей третичных аминов, ибо, как отмечено выше, для катионов солей третичных аминов образование водородных связей с такими веществами наименее характерно. Разбавители кислотного характера растворяют соли третичных аминов лучше, чем соли первичных аминов.

Вещества, сольватирующие соли аминов, способны растворять эти соли не только находясь в чистом виде; известно также, что небольшие добавки многих из этих веществ к солям аминов значительно повышают растворимость последних в малополярных несольватирующих растворителях, например в насыщенных алифатических углеводородах^{95, 135, 157-164}. Большое влияние некоторых веществ, вводимых в виде третьего компонента, на взаимную растворимость жидкостей и растворимость твердых веществ в жидкостях давно описано в литературе. Действие третьего компонента, улучшающего растворимость, получившее название солюбилизации, отмечал еще Алексеев в 1879 г.¹⁶⁵ Тиммерманс¹⁶⁶ установил, что третье вещество способствует повышению взаимной растворимости двух других веществ, если оно растворимо в обоих этих веществах. Очевидно, что к повышению растворимости солей аминов в несольватирующих разбавителях может привести добавка веществ, которые не только способны сольватировать соли аминов, но и растворяются в этих разбавителях, т. е. веществ указанных выше классов с большой углеводородной частью в молекулах. Было выдвинуто несколько теорий с целью объяснения механизма и закономерностей солюбилизации¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. Наибольшее распространение получали адсорбционно-коллоидная теория Макбейна¹⁶⁷, согласно которой растворяемое вещество переходит в раствор, сорбируясь внутри коллоидных частиц добавляемого солюби-

* Одним из примеров полного отсутствия ассоциации вследствие сольватации анионов соли молекулами разбавителя могут служить растворы галогенидов трилауриламмония в хлороформе⁷⁹. В бензоле эти соли заметно ассоциированы.

зирующего вещества, распределенных в растворителе, и сольватационная теория Уинсора^{168, 169}, объясняющая действие солюбилизирующего вещества его одновременным взаимодействием с веществами обеих несмешивающихся или ограниченно растворимых фаз. Экспериментальные данные, полученные в последние годы при исследовании растворимости воды в неполярных органических растворителях^{113, 170, 171}, более полно согласуются с теорией Уинсора, чем с теорией Макбейна. Коллоидно-адсорбционная теория независимо от этого неприменима к объяснению закономерностей солюбилизации солей аминов, так как добавляемые для солюбилизации вещества (спирты, кетоны, нитросоединения) не находятся в органических растворителях в форме коллоидов. Рассмотрение экспериментальных данных по растворимости солей аминов в малополярных растворителях в присутствии солюбилизирующих добавок показывает, что эти данные также могут быть объяснены на основании представлений сольватационной теории.

1. Применение сольватационной теории к объяснению явлений солюбилизации солей аминов

Согласно теории Уинсора^{168, 169}, эффективность действия солюбилизирующей добавки зависит от величины R — «отношения сродства», равной A_{co}/A_{cw} , где A_{co} — величина, выражающая сродство добавки к малополярной фазе; A_{cw} — сродство добавки к более полярной фазе. Согласно Уинсору, максимальное повышение растворимости на моль внешней добавки достигается в том случае, если величина R близка к единице, т. е. когда сродство добавляемого третьего компонента к обеим фазам одинаково. Если две жидкости — полярная и неполярная — не смешиваются и величина R для добавляемого третьего вещества больше единицы, то это вещество при добавлении в систему переходит в большей степени в неполярную фазу и происходит преимущественное растворение полярного вещества в неполярной фазе. При $R < 1$ по мере добавления солюбилизирующего вещества происходит растворение вещества неполярной фазы в полярной фазе. При этом количество добавки, необходимое для гомогенизации системы при $R < 1$ и при $R > 1$, больше чем при $R = 1$.

Приведенные качественные представления позволяют предвидеть характер и силу солюбилизирующего действия различных добавок на растворимость солей аминов в малополярных растворителях — в частности действие спиртов различного строения.

Механизм солюбилизирующего действия спиртов может быть объяснен следующим образом. Как показано в работах^{95, 96, 172–175}, спирты способны сольватировать анионы нитратов, сульфатов, хлоридов и иодидов триалкиламмония с образованием относительно устойчивых сольватов состава $\text{АминНNO}_3 \cdot 2\text{РОН}$ ⁹⁶, $(\text{АминН})_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{РОН}$ ^{172, 173}, $\text{АминНCl} \cdot \text{РОН}$ ^{61, 174, 175} и $\text{АминНI} \cdot \text{РОН}$ ¹⁷⁶. Подобная сольватация, с одной стороны, приводит к разрушению ассоциатов солей до мономеров¹⁷⁷ и, с другой стороны, к растворению соли в малополярном растворителе, так как присоединение молекул спирта к молекуле соли амина приводит к снижению общего дипольного момента образующегося сольвата и, вместе с тем, к увеличению его размеров, в том числе размеров его углеводородной части*. Недавно было определено число молекул спирта, необходимое для солюбилизации малых концентраций нитрата три-*n*-октиламмония в неполярном разбавителе¹⁷⁸, которое оказалось равным 2 моль/моль,

* Эти изменения приводят к снижению обобщенного момента^{145–147} соли.

что совпадает с величиной сольватного числа, полученной другими авторами⁹⁶, исследовавшими систему нитрат амина — спирт методом физико-химического анализа. Таким образом, из работы¹⁷⁸ также следует, что для растворения нитрата амина в неполярном растворителе требуется образование его сольвата со спиртом. Сольваты спиртов с солями аминов относительно устойчивы. Согласно данным работы⁹⁶, константы устойчивости соединений $\text{Амин}\cdot\text{HNO}_3\cdot 2\text{РОН}$ для спиртов с числом углеродных атомов в цепочке от 6 до 12 равны $\sim 10^3$ и мало различаются между собой, несколько снижаясь с увеличением длины алкильной цепочки спирта. Ввиду того, что взаимодействие спиртов с малополярными растворителями, например с предельными углеводородами, обусловлено только ван-дер-ваальсовскими силами, значительно слабее, чем с солями аминов, величины R в системах спирт — соль амина — неполярный разбавитель, по-видимому, намного ниже единицы. Поэтому в гомологическом ряду спиртов более сильным сольбилизирующим действием должны обладать спирты, характеризующиеся более высокой величиной R , т. е. имеющие большее сродство к неполярной фазе. Исходя из этого, можно ожидать, что сольбилизирующее действие алифатических спиртов в системах соль амина — неполярный растворитель увеличивается с увеличением длины алкильных цепочек спиртов. Подобную зависимость сольбилизирующей способности спиртов от их строения наблюдали Измайлов и Франке¹⁷¹, а также Пурнелл и Боуден¹⁷⁹ для систем, в которых связь спирта с основным веществом полярной фазы намного выше, чем с веществом неполярной фазы.

Однако при изменении свойств соли амина возможен и другой тип зависимости. Если электронодонорная способность аниона соли амина мала или имеются стерические препятствия для сольватации аниона спиртом и если, вследствие этого, сродство спирта к соли настолько мало, что оказывается меньше его сродства к неполярному растворителю и $R > 1$, то увеличению сольбилизирующего действия спирта будут способствовать такие изменения в его строении, которые поведут к уменьшению R , т. е. к усилению его взаимодействия с солью амина и к снижению взаимодействия с неполярным разбавителем. Очевидно, это будет достигаться при уменьшении длины алкильной цепочки спирта, так как при этом усиливается взаимодействие спирта с солью амина⁹⁶. Такие закономерности, вероятно, могут быть характерными для сольбилизации солей с объемистыми анионами, электронодонорные свойства которых сильно ослаблены, например для экстрагируемых аминами соединений некоторых солей металлов или для солей органических кислот. Электронодонорные свойства анионов таких солей могут быть очень слабыми, что обуславливает их очень слабую сольватацию спиртами¹⁷⁹.

Очевидно, сольбилизирующей способностью по отношению к солям аминов в неполярных растворителях могут обладать не только спирты, но и другие органические соединения, способные сольватировать эти соли и хорошо растворимые в неполярных растворителях. Такой способностью, как отмечалось выше, вероятно, могут обладать кроме спиртов также жирные кислоты с достаточно длинными алкильными цепочками, фенол и его растворимые в неполярных разбавителях производные и другие органические соединения с большой углеводородной частью, являющиеся акцепторами электронов, т. е. имеющие хотя бы слабые кислотные свойства и в силу этого способные сольватировать анионы солей аминов. На основании теории Уинсора, можно ожидать, что из числа хорошо растворимых в неполярных растворителях сольбилизирующих добавок более эффективными для сольбилизации солей, анионы которых обладают заметными электронодонорными свойствами, например

нитратов и хлоридов аминов, должны быть вещества с более слабыми кислотными свойствами, чем спирты. Такими веществами могут быть очень слабые апротонные кислоты, взаимодействующие с анионами солей аминов по донорно-акцепторному механизму. Если же кислотные свойства таких растворителей, добавляемых в качестве солибилизирующей добавки, настолько малы, что $R > 1$ и донорно-акцепторное взаимодействие этих веществ с анионами сравнимо по силе с дисперсионными взаимодействиями с неполярным растворителем, то, по теории Уинсора, рост кислотных свойств добавки должен приводить к повышению растворимости в системе. В связи с этим интересно напомнить, что растворяющая способность ароматических углеводородов растет с увеличением их кислотных свойств. Существование такой зависимости допускает возможность того, что эти «несольватирующие» малополярные разбавители растворяют соли аминов вследствие слабых донорно-акцепторных взаимодействий с анионами этих солей.

Солюбилизация может происходить, по-видимому, в результате сольватации не только анионов, но и катионов солей аминов. Сольватация катионов может иметь наибольшее значение для солибилизации солей первичных аминов⁶⁸ и кислых солей двух- и многоосновных кислот с любыми анионами, так как она препятствует полимеризации этих солей, протекающей вследствие образования водородных связей между катионами одних молекул соли и анионами других молекул соли⁵¹. Для вторичных и третичных аминов солибилизирующее влияние сольватации катионов меньше, так как эта сольватация протекает в меньшей степени, чем для первичных аминов в связи с более высокими стерическими препятствиями и меньшим числом кислотных атомов водорода в этих аминах⁹⁷. Способностью сольватировать катионы солей первичных аминов и солибилизировать эти соли обладают вещества, являющиеся донорами электронов^{180, 181}, — кетоны, эфиры, амиды карбоновых кислот, нитросоединения и т. п. Кроме этих веществ, обладающих заметными электронодонорными свойствами, способностью (хотя и более слабой) солибилизировать соли первичных аминов обладают и некоторые вещества, имеющие очень слабые основные свойства, например бензол.

Интересным выводом из представлений Уинсора является возможность неаддитивного («синергетного») солибилизирующего действия некоторых добавок. Рядом авторов^{118, 170}, исследовавших солибилизацию в системе вода — неполярный растворитель, установлено, что смеси солибилизирующих добавок, для одной из которых $R < 1$ и для другой $R > 1$, оказывают значительно большее солибилизирующее влияние, чем каждая из них в отдельности в той же концентрации. Уинсор объясняет это тем, что для такой синергетной смеси величина R становится близкой к 1. При определенных соотношениях этих добавок, соответствующих $R = 1$, наблюдается очень сильный рост солибилизирующей способности^{118, 171}. Можно ожидать, что при солибилизации в системах соль амина — неполярный растворитель также возможен подбор солибилизирующих добавок, 1 моль смеси которых давал бы более высокое (синергетное) солибилизирующее действие, чем 1 моль каждого из компонентов в отдельности.

2. Солюбилизация экстрагируемого соединения избытком экстрагента

Некоторые соли аминов с объемистым неорганическим комплексным анионом не растворяются даже в относительно полярных растворителях, в которых хорошо растворимы другие соли этих аминов, отличающиеся меньшим размером анионов¹⁵⁸. В этих случаях растворимость труд-

норастворимой соли амина может быть увеличена в результате ее сольватации молекулами более растворимой соли этого амина, находящейся в растворе. Как показано в работе¹⁸², соль $(R_3NH)_2[CoCl_4]$ в *p*-ксилоле сольватируется молекулами экстрагента — R_3NHCl . О наличии сольватации экстрагируемых солей аминов избытком экстрагента свидетельствует также то, что для предотвращения расслоения малополярных органических растворов, содержащих такие образующиеся при экстракции соли как $(\text{АминН})_2[Pu(NO_3)_6]$ или $(\text{АминН})[UO_2(NO_3)_3]$, в этом растворе необходимо присутствие избытка простой соли — $\text{Амин} \cdot HNO_3$ ^{158, 183}. Для обеспечения растворения соли $(\text{Амин} \cdot H)_4[U(SO_4)_4]$ в бутилбензоле¹⁸⁴ также требуется, чтобы в этом растворителе присутствовала простая соль — $(\text{АминН})_2SO_4$ в количестве, достаточном для образования сольвата $[(\text{АминН})_2SO_4] \{ (\text{АминН})_4[U(SO_4)_4] \}$. Смулек и Сикерский¹⁸⁵, исследовавшие зависимость коэффициентов активности растворенного комплекса железа (III) — $(\text{АминН})[FeCl_4]$ от концентрации экстрагента (АминНCl), установили, что эти коэффициенты снижаются с ростом концентрации экстрагента. Это явление также может быть объяснено снижением концентрации свободного $(\text{АминН})[FeCl_4]$ вследствие его сольватации молекулами АминНCl . О сольватации экстрагируемых комплексных соединений молекулами солей аминов, являющихся экстрагентами, свидетельствуют также результаты работ^{186–188}. Также как и при солиubilизации солей аминов путем добавления спиртов, в этом случае эффективность солиubilизирующего действия соли амина, являющейся экстрагентом, тем выше, чем выше ее сродство к разбавителю, т. е. чем выше ее растворимость в неполярных растворителях. Так, из данных работы¹⁵⁸, следует, что в тех случаях, когда соль амина (АминНNO_3) более растворима в разбавителе, ее количество, необходимое для перевода в раствор нерастворимой соли — $(\text{АминН})_2[Pu(NO_3)_6]$, меньше; в разбавителях, лучше растворяющих простую соль амина, количество последней, идущее на солиubilизацию комплексной соли, также снижается. Состав органической фазы, соответствующей предельной растворимости¹⁵⁸, отвечает следующим сольватам: в нитрометане — $(\text{TOАН})_2[Pu(NO_3)_6]$, в ксилоле — $\{ (\text{TOАН})_2[Pu(NO_3)_6] \} \cdot 4(\text{TOА} \cdot HNO_3)$, в дибромметане — $\{ (\text{TOАН})_2[Pu(NO_3)_6] \} \cdot 2(\text{TOА} \cdot HNO_3)$. В полярном нитрометане экстрагируемая соль растворяется без сольватации, а в других разбавителях сольватация солью амина растет с ухудшением растворяющих свойств разбавителя. Шмидт, Межов и Шестериков¹⁸² на примере соли $(\text{TOАН})_2[CoCl_4]$ показали наличие связи между степенью сольватации этого соединения молекулами соли амина TOАНCl и степенью ассоциации последней в разбавителе. По мнению этих авторов, при образовании экстрагируемых соединений солей металлов во многих экстракционных системах степень ассоциации соли амина, являющейся экстрагентом, не изменяется, когда она входит в состав этих соединений. Приведенные данные Уилсона также согласуются с таким предположением, так как в нитрометане, где нитрат три-*n*-октиламмония мономерен, в образовании комплекса участвуют только 2 молекулы TOАНNO_3 , а в ксилоле, в котором степень ассоциации⁸⁸ $\text{TOАНNO}_3 \sim 3$, в образовании комплекса $(\text{TOАН})_2[Pu(NO_3)_6] \cdot 4(\text{TOАНNO}_3)$ участвует в 3 раза большее количество — 6 молекул соли амина.

Солиubilизация экстрагируемых соединений избытком экстрагента — распространенное явление, наблюдаемое не только при экстракции солями аминов. Показано¹⁸⁹, что растворение солей бутилфосфорной кислоты в неполярных разбавителях возможно только в присутствии избытка этой кислоты, т. е. при условии сольватации молекул соли молекулами соответствующей кислоты. При этом растворимость твердой соли про-

порциональна концентрации кислоты в растворе в степени, соответствующей сольватному числу¹⁸⁹. Таким образом, при растворении твердой соли вследствие сольватации одноименной кислотой соблюдается закон действия масс в соответствии со стехиометрией сольвата. При сольбулизации жидких солей аминов до полного растворения соли таких стехиометрических соотношений не наблюдается, так как образующийся сольват обычно обладает большим сродством к фазе соли амина и остается в этой фазе, не переходя в неполярную фазу, до тех пор, пока практически вся нерастворимая жидкая соль амина не превратится в форму сольвата, растворимого в неполярной фазе. После добавления почти всего количества сольбулизирующего агента, необходимого для перевода полярной фазы в сольват, происходит гомогенизация двухфазной жидкой системы.

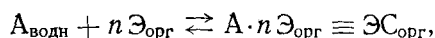
Необходимо отметить, что стехиометрические соотношения между сольбулизирующим агентом и солью амина, соответствующие степени сольватации при условиях гомогенизации, соблюдаются только при относительно низких концентрациях этих веществ в неполярных растворителях. При более высоких концентрациях количество сольбулизирующей добавки, необходимое для перевода 1 моля нерастворимой соли в малополярную среду, уменьшается¹⁹⁰, так как наряду с влиянием сольватации на растворимость начинает влиять общее повышение диэлектрической постоянной растворителя, происходящее вследствие присутствия в нем сольбулизирующего агента, который обычно является в большей или меньшей степени полярным веществом. Повышение диэлектрической постоянной среды, как отмечалось в разд. III, приводит к снижению ассоциации молекул солей аминов и соответственно к повышению их растворимости.

V. ВЛИЯНИЕ НЕСОЛЬВАТИРУЮЩИХ РАЗБАВИТЕЛЕЙ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ АМИНОВ

Влияние несольватирующих разбавителей на экстракцию изучено относительно мало. Авторы первых работ, посвященных этому вопросу, пытались установить связь коэффициентов распределения или констант экстракции с диэлектрическими постоянными среды или поляризуемостью разбавителя¹⁹¹⁻¹⁹⁷. При этом, ввиду сильного влияния других факторов, кроме исследованных авторами, в большинстве случаев не удавалось установить однозначных зависимостей. Более плодотворны проведенные в последние годы работы Розена и Хорхориной¹⁹⁸, основанные на молекулярной теории растворов, а также исследования Сикерского^{185, 199-203} и Вдовенко с сотрудниками²⁰⁴, положивших в основу своих выводов теорию регулярных растворов и использовавших для учета влияния разбавителей величины параметров δ экстрагентов, разбавителей и экстрагируемых комплексов.

Положение равновесия реакции в растворе (в том числе и реакции экстракции) и растворимость реагирующих веществ в значительной степени определяются одними и теми же термодинамическими функциями. Так, более высокая растворимость данного вещества соответствует понижению его коэффициента активности в растворе⁴⁵. Снижение коэффициента активности соли амина, растворенной в разбавителе, обуславливает также снижение ее экстракционной способности. Вместе с тем, очевидно, что понижение коэффициента активности продукта реакции, например экстрагируемого соединения, способствует сдвигу равновесия реакции в сторону образования этого соединения¹¹⁹. Еще в 1938 г. Гильдебранд, отмечая связь положения равновесия реакций с величинами δ реагирующих веществ, писал¹¹⁹: «Для получения хороших выходов опре-

деленного вещества, находящегося в равновесном растворе, следует выбирать такие растворители, которые хорошо растворяют желаемые продукты реакции и плохо растворяют исходные вещества. Выбор растворителя, отвечающего этим требованиям, зависит от свойств веществ, которые определяют растворимость — полярности, склонности к химическим взаимодействиям и внутреннего давления». Внутреннее давление, которое является одним из основных факторов, определяющих растворимость в неполярных и химически не взаимодействующих с растворенным веществом растворителях, подчиняющихся закономерностям регулярных растворов, выражается параметрами δ . Влияние величин δ на равновесие экстракции можно увидеть, рассмотрев простейшие термодинамические уравнения экстракционных равновесий^{202–204}. Если экстракция соли металла (А) солью амина (Э) протекает по реакции



где ЭС — экстрагируемое соединение соли А с солью амина, то константа равновесия этой реакции выразится формулой

$$K = \frac{[ЭС] \gamma_{ЭС}}{[A] [Э]^n \gamma_{Э}^n \gamma_A}, \quad (7)$$

где $\gamma_{ЭС}$, $\gamma_{Э}$ и γ_A — соответственно коэффициенты активности экстрагируемого соединения, экстрагента и экстрагируемой соли. Если [ЭС] равна концентрации извлекаемого элемента в органической, а [А] — в водной фазе, то из уравнения (7) следует, что коэффициент распределения этого элемента α при постоянном составе водной фазы выразится формулой

$$\alpha = K' [Э]^n \frac{\gamma_{Э}^n}{\gamma_{ЭС}}. \quad (8)$$

Если при этом сохраняется постоянной также концентрация экстрагента, то

$$\alpha = K'' \frac{\gamma_{Э}^n}{\gamma_{ЭС}}, \quad (9)$$

где K'' — константа.

Из формулы (9) видно, что при постоянном составе фаз и при замене разбавителя изменения α зависят от изменений отношения $\gamma_{Э}^n / \gamma_{ЭС}$, для которого Розен¹⁹⁸ предложил обозначение *dil.* Согласно теории регулярных растворов²⁰⁵, величины коэффициентов активности растворенных веществ связаны с параметрами растворимости соотношением

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{V_2 \varphi_1^2}{RT} (\delta_2 - \delta_1)^2 + \varphi_1 \left(1 - \frac{V_2}{V_1} \right), \quad (10)$$

где индексами 2 и 1 обозначены величины, относящиеся, соответственно, к растворенному веществу и растворителю (x_2 — мольная доля растворенного вещества в растворе). Смулек¹⁹⁵ и Сикерский¹⁹⁹ показали, что в полном соответствии с этим уравнением коэффициенты активности солей аминов, растворенных в различных разбавителях, уменьшаются с увеличением величины δ разбавителя. Подставляя коэффициенты активности экстрагента и экстрагируемого комплекса, выражаемые уравнени-

ем (10), в уравнение (9), Вдовенко, Ковалева и Рязанов²⁰⁴ получили следующее уравнение, связывающее коэффициент распределения извлекаемого металла α_M с величинами δ и молярных объемов V экстрагента, разбавителя и экстрагируемого соединения

$$\lg \alpha = \text{пост} + \frac{0,8686}{RT} (V_{\text{ЭС}} \delta_{\text{ЭС}} - nV_{\text{Э}} \delta_{\text{Э}}) \delta_{\text{раз}} + 0,4343 (nV_{\text{Э}} - V_{\text{ЭС}}) \left(\frac{\delta_{\text{раз}}^2}{RT} - \frac{1}{V_{\text{раз}}} \right), \quad (11)$$

где индексами ЭС, Э и раз обозначены величины, относящиеся, соответственно, к экстрагируемому соединению, экстрагенту и разбавителю. Анализ уравнения (11) показывает²⁰⁴, что зависимость α_M от $\delta_{\text{раз}}$ при постоянном значении $V_{\text{раз}}$ в общем случае должна проходить через экстремум. Дифференцируя (11) по $\delta_{\text{раз}}$, легко показать, что положение экстремума определяется соотношением

$$\delta_{\text{раз}}^{\text{экт}} = \frac{V_{\text{ЭС}} \delta_{\text{ЭС}} - nV_{\text{Э}} \delta_{\text{Э}}}{V_{\text{ЭС}} - nV_{\text{Э}}} \quad (12)$$

В системах, рассмотренных Вдовенко и сотрудниками²⁰⁴, этот экстремум являлся максимумом. Из уравнения (11) следует, что вторая производная $\lg \alpha$ по $\delta_{\text{раз}}$ пропорциональна $nV_{\text{Э}} - V_{\text{ЭС}}$; следовательно, экстремум может являться максимумом в случаях, когда молярный объем экстрагируемого соединения больше суммы молярных объемов входящих в него молекул экстрагента. В этих случаях для малополярных разбавителей с самыми низкими δ рост δ разбавителя должен приводить к увеличению экстракционной способности раствора соли амина. Однако в большинстве экстракционных систем такая зависимость не реализуется, и происходит только снижение экстракционной способности солей при росте δ разбавителя. Из уравнений (11) и (12) следует, что это может наблюдаться и при $nV_{\text{Э}} > V_{\text{ЭС}}$, т. е. когда зависимость $\lg \alpha$ от $\delta_{\text{раз}}$ проходит через минимум. Такая зависимость описана для экстракции солей металлов хлоридом триизооктиламмония²⁰⁶, для которой коэффициенты распределения снижаются при увеличении δ разбавителя (в последовательности — гексан > толуол > бензол); для экстракции хлоридом три-*n*-октиламмония^{51 200–210} (декан > мезитилен > ксилол > толуол > бензол) и нитратом трилауриламмония (циклогексан > ксилол > бензол)²¹¹. Очевидно, что для однозначного предсказания характера зависимости $\lg \alpha$ от $\delta_{\text{раз}}$ необходима оценка соотношения величин $V_{\text{ЭС}}$ и $nV_{\text{Э}}$.

Из изложенного выше следует, что при отсутствии заметной специфической сольватации влияние разбавителя на экстракционную способность солей аминов, так же как и на их растворимость, может быть ориентировочно оценено на основании теории регулярных растворов, исходя из известных величин δ для большого круга растворителей. Для возможно более широкой проверки и применения описанного подхода к оценке влияния растворителей необходимо знание величин $\delta_{\text{Э}}$ и $\delta_{\text{ЭС}}$ для большего количества солей аминов и экстрагируемых соединений.

В последнее время предложен еще один подход, позволяющий количественно предсказывать влияние различных разбавителей на экстракцию. Он основан на установленном в работе²⁰⁷ соблюдении линейных соотношений свободных энергий для многих экстракционных систем с различными разбавителями. Соблюдение этих соотношений позволило разработать шкалу величин ВР (влияние разбавителей), с помощью которой могут быть рассчитаны константы экстракции K для экстракцион-

ных систем с различными разбавителями, если известны соответствующие константы K_0 для систем с эталонным разбавителем²⁰⁷. Расчет производится по формуле $\lg K = \lg K_0 + \rho BP$, где ρ — коэффициент, постоянный для серии экстракционных систем постоянного состава с переменным разбавителем, и BP — константа, зависящая только от природы разбавителя. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными для большого числа систем.

VI. ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ АМИНОВ

Все сольватационные взаимодействия растворителя или добавляемых к нему реагентов с растворяемым веществом, обеспечивающие сольubilизацию последнего, приводят к снижению активности этого вещества в растворе*. Например, сольватация анионов солей аминов спиртами, приводящая к повышению растворимости этих солей, одновременно приводит к снижению эффективной концентрации свободной соли амина в экстрагенте, т. е. к снижению ее термодинамической активности. Как отмечалось в предыдущем разделе, изменение экстракционной способности под влиянием разбавителя зависит от соотношения изменений коэффициентов активности экстрагента и экстрагируемого соединения. Поэтому снижение коэффициента распределения элемента при добавлении в экстракционную систему спирта или другого сольubilизирующего вещества будет происходить в том случае, если экстрагент — соль амина — сольватируется сильнее, чем экстрагируемое соединение.

При экстракции солей металлов солями аминов объем анионов экстрагируемых соединений обычно значительно превышает объем анионов простых солей, являющихся экстрагентами. Это приводит к большей делокализации отрицательных зарядов на анионах экстрагируемых соединений, снижает их электронодонорную способность и соответственно уменьшает их сольватацию молекулами-акцепторами электронов по сравнению с сольватацией анионов экстрагента. Поэтому добавление спиртов вызывает обычно значительное снижение экстракционной способности солей аминов. Так, экстракция U^{VI} и Zn три-*n*-октил-амином из солянокислых растворов^{51, 160} значительно снижается при добавлении к экстрагенту октилового спирта. Экстракция азотной кислоты^{213–215} и ряда четырехвалентных актинидных элементов нитратами аминов из азотнокислых растворов^{164, 216}, экстракция многих элементов хлоридами аминов из солянокислых растворов^{163, 217–220}, извлечение сульфата U^{IV} сульфатами аминов из сернокислых растворов²²¹ также снижается при добавлении спиртов и хлороформа. Подобный эффект должен наблюдаться и при добавлении других сольubilизирующих веществ — акцепторов электронов, способных сольватировать анионы: органических кислот, галогензамещенных углеводов и т. д.

Необходимо отметить, что при экстракции солей металлов такое действие сольubilизирующих добавок наблюдается только в случаях, когда концентрации металлов малы по сравнению с концентрацией растворенной в неполярном разбавителе соли амина, являющейся экстрагентом. Если концентрация соли металла в органической фазе высока, коэффициенты распределения в присутствии сольubilизирующих веществ могут

* В связи с этим некоторые авторы²¹² предлагают понимать под сольubilизацией не только растворяющее действие добавок, но и любое снижение активности растворенного вещества в гомогенном бинарном растворе при добавлении третьего компонента.

быть и выше, чем в их отсутствие. Это явление объясняется тем, что в отсутствие солюбилизирующей добавки в малополярном разбавителе значительная часть соли амина расходуется не только на образование, но и на сольватацию экстрагируемого соединения, вследствие чего при росте концентрации последнего концентрация экстрагента быстро снижается и соответственно быстро снижается коэффициент распределения¹⁸². В присутствии избытка солюбилизирующей добавки молекулы экстрагируемого соединения сольватируются не экстрагентом, а молекулами этой добавки, что приводит к уменьшению расхода экстрагента и к более медленному снижению коэффициента распределения при росте концентрации экстрагируемого соединения. Вследствие этого при высоких концентрациях экстрагируемого соединения коэффициент распределения в присутствии солюбилизирующего вещества может оказаться выше, чем в отсутствие последнего.

Энергия сольватации анионов соли амина спиртами и другими веществами кислотного характера зависит от электронодонорной способности этих анионов^{5, 61, 222, 223}. При снижении электронодонорной способности анионов и связанном с этим ослаблении их сольватации влияние сольватирующих растворителей снижается^{149, 154, 224}. Поэтому добавление спиртов и CHCl_3 влияет на экстракционную способность сульфатов аминов меньше, чем на экстракционную способность соответствующих нитратов, и на свойства солей вторичных аминов меньше, чем на свойства солей третичных аминов^{225, 226}.

При экстракции кислот по механизму анионного обмена сольватирующий растворитель может не оказывать влияния на равновесие экстракции, если свободная энергия сольватации анионов экстрагируемого соединения отличается от энергии гидратации этих анионов в водной фазе на величину, близкую к соответствующей разности для анионов соли амина, являющейся экстрагентом. Так, добавление к экстрагенту сольватирующего растворителя CHCl_3 не снижает коэффициентов распределения при экстракции TcO_4^- сульфатами аминов²²⁷. При экстракции TcO_4^- нитратом амина добавление сольватирующего анионы растворителя снижает коэффициент распределения технеция²²⁸, так как нитрат амина сольватируется молекулами растворителя сильнее, чем сульфат^{224, 229, 230}.

Как отмечалось выше, сольватация анионов имеет характер кислотно-основного взаимодействия. Исходя из этого, в работе⁵¹ сделано предположение, что такая сольватация имеет значение и при использовании разбавителей, обладающих чрезвычайно слабыми кислотными свойствами, например ароматических углеводородов. Действительно, исследование экстракции цинка хлоридом три-*n*-октиламмония из солянокислых растворов⁵¹ показало, что при использовании серии ароматических разбавителей коэффициенты распределения Zn снижаются тем больше, чем сильнее кислотные (электрофильные) свойства разбавителей.

В случае, если солюбилизирующая добавка сольватирует катионы соли амина, может происходить не только снижение коэффициента распределения соли металла, но в некоторых случаях и его рост^{5, 51}. Снижение коэффициента распределения при экстракции третичными аминами происходит по тем же причинам, по которым это снижение имеет место и при сольватации аниона. При сольватации как катионов, так и анионов солей аминов, уменьшается ассоциация их молекул. Как показано в работе¹⁸², изменение степени ассоциации средних солей третичных аминов не приводит к существенному изменению их экстракционной способности. В отличие от этого, для солей первичных и отчасти вторич-

ных аминов, а также для кислых солей третичных аминов изменение степени ассоциации приводит к существенному изменению экстракционной способности, так как ассоциация этих солей происходит вследствие образования межмолекулярных водородных связей с участием их анионов, что значительно снижает экстракционную способность. Присутствие сольбилизирующих добавок, сольватирующих катионы, приводит, как отмечалось в разд. III, к деполимеризации солей, а также к росту их полярности⁵ и тем самым к значительному увеличению их экстракционной способности⁵¹. Немодрук наблюдала значительный рост экстракционной способности соли первичного амина — анилина в присутствии кетона²³¹. В работе⁵¹ также установлен рост экстракционной способности диоктиламина при добавлении к разбавителю метилизобутилкетона; при добавлении кетона к солям третичных аминов такого явления не наблюдалось. Из приведенных данных следует, что выяснение того, какая часть молекулы соли амина сольватируется молекулами разбавителя, является необходимым условием понимания закономерностей влияния сольватирующих разбавителей на экстракцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, Атомиздат, М., 1960.
2. А. М. Розен, Физическая химия экстракционных равновесий, в сб. «Экстракция», вып. I. Атомиздат, М., 1962.
3. С. С. Воюцкий, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1960, стр. 51.
4. К. Неггманн, J. Phys. Chem., **68**, 1540 (1964).
5. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Усп. химии, **34**, 1388 (1965).
6. J. Geddes, Ch. Kraus, Trans. Faraday Soc., **32**, 585 (1936).
7. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен в углеводородах. тл. IV, Изд-во АН СССР, М., 1961.
8. А. М. Сухотин, Вопросы теории электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, Л., 1959.
9. Ch. Kraus, J. Phys. Chem., **60**, 129 (1956).
10. Л. Собчик, Кандид. диссерт. Москов. ин-т тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова, 1954.
11. Л. Собчик, Г. Ратайчак, Ж. структ. химии, **6**, 262 (1965).
12. J. Verstege, Trans. Faraday Soc., **58**, 1878 (1962).
13. K. Bange, J. Smith, J. Chem. Soc., **1964**, 4246.
14. E. Ralph, W. Gilkerson, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4783 (1964).
15. W. Gilkerson, E. Ralph, Там же, **87**, 175 (1965).
16. E. Hughes, C. Ingold, S. Patai, J. Pocker, J. Chem. Soc., **1957**, 1206.
17. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, изд. ХГУ, 1959.
18. М. И. Шапаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Госхимиздат, М., 1956.
19. J. Hildebrand, R. Scott, Regular Solutions, N. Y., 1962.
20. J. Rowlinson, Liquid Mixtures, Butterworth, L., 1959.
21. Л. Эндрус, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
22. A. Kreglewski, Bull. Ac. Pol., Ser. Sci. Chem., **13**, 732 (1965).
23. M. Born, Ztschr. Phys., **1**, 45 (1920).
24. Keesom, Phys. Ztschr., **22**, 126, 643 (1921); **23**, 225 (1922).
25. А. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965.
26. F. Kohler, Monatsch. Chimie, **88**, 857 (1957).
27. R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950).
28. G. Briegleb, Elektronen-Donator-Akzeptor Komplexe, Springer Verlag, Berlin, 1961.
29. L. Orgel, R. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4839 (1957).
30. T. Cromwell, R. Scott, Там же, **72**, 3825 (1950).
31. S. Carter, J. Murrell, E. Rosch, J. Chem., Soc., **1965**, 2048.
32. K. Davis, M. Symons, Там же, 2079 (1965).
33. J. Murrell, Quart. Revs, **15**, 191 (1961).
34. S. Mason, Там же, **15**, 287 (1961).
35. E. Kosower, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).

36. R. Mulliken, Там же, **74**, 811 (1952).
37. H. Benesi, J. Hildebrand, Там же, **71**, 2703 (1949).
38. R. Foster, J. Chem. Soc., **1960**, 1075.
39. R. Foster, D. Hammick, Там же, **1954**, 2685.
40. Ч. Рао, Электронные спектры в химии, «Мир», М., 1964, гл. XI.
41. K. Whetsel, L. Lady, J. Phys. Chem., **69**, 1596 (1965).
42. G. Junghäfler, Ztschr. Chem., **4**, 110 (1964).
43. F. Lang, R. Strong, J. Am. Chem. Soc., **87**, 2345 (1965).
44. A. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1764 (1964).
45. J. Hildebrand, R. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., 1950.
46. L. Andrews, Chem. Revs., **54**, 713 (1954).
47. H. Brown, J. Melchior, J. Am. Chem. Soc., **87**, 5269 (1965).
48. O. Mass, J. Russel, Там же, **40**, 1561 (1918).
49. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Теорет. и эксперим. химия, **1**, 663 (1965).
50. R. Slates, M. Swarc, J. Phys. Chem., **69**, 4124 (1965).
51. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, С. С. Новикова, Радиохимия, **9**, 317 (1967).
52. J. Pallin, Spectrochem. acta, **21**, 1257 (1965).
53. J. Utley, J. Chem. Soc., **1963**, 3252.
54. J. Deardes, W. Forbes, Canad. J. Chem., **38**, 896 (1960).
55. A. Sannigrahi A. Chandry, J. Phys. Chem., **69**, 406 (1965).
56. M. Josien, N. Fuson, I. Chem. Phys., **22**, 1169 (1954).
57. E. Cutmore, H. Hollman, Trans. Faraday Soc., **58**, 1 (1962).
58. K. Medhi, G. Kastha, Indian J. Phys., **37**, 139 (1963).
59. P. Puranik, K. Reknala, Proc. Indian Ac. Sci., **54A**, 146 (1961).
60. K. Whetsel, W. Robertson, M. Krell, Anal. Chem., **32**, 1281 (1960).
61. J. Buffalini, K. Stern, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4362 (1961).
62. N. Pilpel, Chem. Revs., **63**, 221 (1963).
63. S. Nelson, R. Pink, J. Chem. Soc., **1952**, 1744.
64. A. Banerjee, S. Palit, J. Indian Chem. Soc., **27**, 385 (1950).
65. P. Elworthy, J. Chem. Soc., **1959**, 1951.
66. P. Elworthy, Там же, **1959**, 813.
67. D. Copenhagen, Ch. Kraus, J. Am. Chem. Soc., **56**, 511, 2017 (1934).
68. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Ж. неорг. химии, **11**, 1903 (1966).
69. В. В. Фомин, В. Т. Потапова, Там же, **8**, 990 (1963).
70. M. Good, S. Srivastava, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2429 (1965).
71. C. Treiner, J. Scinner, R. Fuoss, J. Phys. Chem., **68**, 3406 (1964).
72. J. Buckner, R. Diamond, Там же, **69**, 1565 (1965).
73. K. Allen, Там же, **60**, 1119 (1956).
74. В. В. Фомин, П. А. Загорец, А. Ф. Моргунов, Ж. неорг. химии, **4**, 700 (1959).
75. А. М. Чекмарев, А. М. Розен, Г. А. Ягодин, ЖФХ, **40**, 1605 (1966).
76. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Радиохимия, **10**, № 1 (1968).
77. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **43**, 58 (1963).
78. K. Allen, W. McDowell, J. Phys. Chem., **64**, 877 (1960).
79. W. Müller, R. Diamond, Там же, **70**, 3469 (1966).
80. H. Joung, Ch. Kraus, J. Am. Chem., Soc., **73**, 4732 (1951).
81. C. Kraus, Там же, **59**, 1699 (1937).
82. L. Strong, C. Kraus, Там же, **72**, 166 (1950).
83. F. Watson, C. Kraus, Там же, **56**, 2017 (1934).
84. G. Hooper, C. Kraus, Там же, **56**, 2265 (1934).
85. S. Keith, C. Kraus, Proc. Natl. Ac. Sci., **39**, 598 (1953).
86. C. Kraus, Annal. N. Y. Ac. Sci., **51**, 789 (1949).
87. G. Scibona, S. Basol, P. Danesi, F. Orlandini, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1441 (1966).
88. В. М. Вдовенко, М. П. Ковальская, Е. А. Смирнова, Радиохимия, **3**, 403 (1961).
89. R. Lloyd, E. Mason, J. Phys. Chem., **68**, № 11 (1964).
90. J. Vestegen, J. Ketelaar, Trans. Faraday Soc., **57**, 1527 (1961).
91. M. Davies, G. Williams, Там же, **56**, 1619 (1960).
92. Е. Н. Гурьянова, И. Г. Бескина, ЖОХ, **33**, 928 (1963).
93. N. Pilpel, Trans. Faraday Soc., **57**, 1426 (1961).
94. G. Reich, J. Phys. Chem., **68**, 257 (1964).
95. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, ЖФХ, **39**, 440 (1965).
96. В. Н. Шестериков, В. С. Шмидт, Там же, **39**, 3007 (1965).
97. В. Н. Шестериков, В. С. Шмидт, Там же, **40**, 1945 (1966).
98. В. М. Вдовенко, А. А. Чайхорский, Б. Я. Галкин, Радиохимия, **3**, 448 (1961).
99. Б. Я. Галкин, А. А. Чайхорский, Там же, **8**, 154 (1966).

100. J. Coetzee, G. Padmonabhan, G. Gunningham, *Talanta*, **11**, 93 (1965).
101. А. С. Наумова, *ЖОХ*, **31**, 3501 (1965).
102. G. Barrow, E. Jerger, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5211 (1954).
103. S. Mohr, W. Wilk, G. Barrow, Там же, **87**, 3048 (1965).
104. E. Högfeld, *Svensk. Kemisk. Tidskrift*, **76**, 5 (1964).
105. Е. Н. Гурьянова, в сб. Водородная связь, под ред. Н. Д. Соколова, «Наука», М., 1964, стр. 281.
106. K. Whetsel, J. Jady, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1596 (1965).
107. J. Lady, K. Whetsel, Там же, **68**, 1001 (1964).
108. M. Mrnka, J. Celeda, *Chem. Prum.*, **15**, 582 (1965).
109. А. А. Пушков, В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 43, стр. 12.
110. R. Fuoss, F. Accasina, *Electrolytic Conductance*, Intersci. N. Y., 1959.
111. K. Stern, A. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1983 (1955).
112. D. Copenhagen, C. Kraus, Там же, **73**, 4557 (1951).
113. E. Högfeldt, F. Fredlund, *Acta chem. Scand.*, **18**, 543 (1964).
114. M. Mrnka, J. Celeda, *Chem. Prum.*, **15**, 265 (1965).
115. R. Cattrell, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 3035 (1966).
116. В. Ф. Смирнов, Э. Е. Горлов, *Ж. неорг. химии*, **12**, 816 (1967).
117. О. А. Осипов, В. А. Минкин, Справочник по дипольным моментам, Химия, М., 1965.
118. S. Palit, V. Venkateswarlu, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2129.
119. Д. Гильдебранд, *Растворимость неэлектролитов*, ГОНТИ, М.—Л., 1938.
120. В. В. Рейнольдс, *Физическая химия нефтяных растворителей*, «Химия», Л., 1967, гл. II.
121. A. Kertes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1764 (1964).
122. A. Kertes, Там же, **27**, 209 (1965).
123. A. Wilson, N. Wogman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1552 (1962).
124. I. A. McLure, J. Bennett, A. Watson, G. Benson, Там же, **69**, 2759 (1965).
125. H. Finke, D. Scott, M. Gross, J. Messerly, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5469 (1956).
126. J. Jones, C. Monk, *J. Chem. Soc.*, 1963, 2633.
127. Д. Эверет, Введение в химическую термодинамику, ИЛ, М., 1963, стр. 93.
128. И. Ф. Шредер, *Горный журнал*, **4**, 272 (1890).
129. McLanaghan, H. Zainal, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2485.
130. J. Hildebrand, J. Dymond, *Proc. Nat. Acad. Sci., USA*, **54**, 1001 (1965).
131. H. Hiraoka, J. Hildebrand, *J. Phys. Chem.*, **67**, 916 (1963).
132. K. Shinoda, J. Hildebrand, Там же, **69**, 605 (1965).
133. H. Burrell, *Interchem. Rev.*, **14**, 3, 31 (1955).
134. В. Б. Коган, В. М. Фридман, Т. Г. Романкова, *ЖФХ*, **33**, 1521 (1959).
135. Ф. Колмэн, К. Браун и др., Докл. на II Женевской конф. по мирному использованию атомной энергии, Атомиздат, М., 1960, том. 7.
136. H. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **21**, 66 (1953).
137. О. А. Реутов, *Теоретические основы органической химии*, изд. МГУ, М., 1964.
138. В. А. Пальм, *Усп. химии*, **30**, 1069 (1961).
139. Справочник по растворимости, под ред. В. В. Кафарова, т. I, кн. II, Изд-во АН СССР, М., 1962.
140. А. С. Соловкин, Э. М. Индигов, *Ж. неорг. химии*, **10**, 2569 (1965).
141. А. С. Соловкин, Э. М. Индигов, Э. Г. Тетерин, Н. Н. Шестериков, Там же, **9**, 2786 (1964).
142. А. С. Соловкин, Э. М. Индигов, Э. Г. Тетерин, Н. Н. Шестериков, Там же, **8**, 2187 (1963).
143. E. Högfeldt, B. Bolander, F. Fredlung, *Trans. Roy. Inst. of Technology, Stockholm, Sweden*, 1964, № 225.
144. P. Schatzberg, *J. Phys. Chem.*, **67**, 776 (1963).
145. В. К. Семенченко, *Физическая теория растворов*, Госхимиздат, М., 1941.
146. В. К. Семенченко, М. И. Шахпаронов, *ЖФХ*, **22**, 243 (1948).
147. М. И. Шахпаронов, Там же, **25**, 1374 (1951).
148. И. В. Литвиненко, *Укр. физ. ж.*, **9**, 405 (1964).
149. J. Hune, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 304 (1963).
150. J. Hune, R. Levy, *Canad. J. Chem.*, **40**, 692 (1962).
151. A. D. Agrano, R. Fuoss, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1722 (1963).
152. M. Soplan, R. Fuoss, Там же, **68**, 1181 (1964).
153. H. Sadek, R. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 301 (1950).
154. A. Parker, *Quart. Rev.*, **16**, 163 (1962).
155. A. Allerhand, P. Schleyer, *J. Am. chem. Soc.*, **85**, 371 (1963).
156. W. Gilkerson, J. Esell, Там же, **87**, 3812 (1965).
157. J. Versteegen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 201 (1965).

158. А. Уилсон, Доклады иностранных ученых на II Женевской конференции, 5, Атомиздат, М., 1960.
159. S. Choi, D. Tuck, J. Phys. Chem., **68**, 2712 (1964).
160. Б. Н. Ласкорин, А. И. Южин, сб. Экстракция, Атомиздат, 1962, вып. 1, стр. 112.
161. S. Deptula, W. Kograk, Nukleonika, **5**, 845 (1960).
162. T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 171 (1964).
163. Э. Ш. Иоффе, ст. в сб. Процессы жидкостной экстракции и хемосорбции, «Химия», М., 1966, стр. 364.
164. J. Knoch, R. Lindner, Ztschr. electrochim., **64**, 1020 (1960).
165. В. Ф. Алексеев, Горный журнал, **6**, 83 (1879).
166. J. Timmermans, Ztschr. Phys. Chem., **58**, 129 (1907).
167. McVain, Hatchinson, Solubilization and Related Phenomena, Acad. Press., N. Y., 1955.
168. P. Winsor, Trans. Faraday Soc., **44**, 376 (1948).
169. P. Winsor, Solvent Properties of Amphiphilic Compounds, Butterworth. Sci. Publ., L., 1954.
170. S. Palit, V. Moghe, B. Biswas, Trans. Faraday Soc., **55**, 463 (1959).
171. Н. А. Измайлов, А. К. Франке, ЖФХ, **29**, 120, 263, 620 (1955).
172. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Там же, **10**, 697 (1965).
173. О. Е. Звягинцев, Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Хуан Чжура, Ж. неорг. химии, **11**, 661 (1966).
174. А. А. Липовский, Т. А. Демьянова, Радиохимия, **8**, 112 (1966).
175. Ю. Г. Фролов, В. В. Сергиевский, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **54**, 48 (1967); **51**, 20 (1966).
176. M. Blandamer, T. Gough, M. Symons, Trans. Faraday Soc., **60**, 488 (1964).
177. E. Richardson, K. Stern, J. Phys. Chem., **64**, 1901 (1960).
178. J. Versteegen, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 201 (1965).
179. J. Purnell, S. Bowden, J. Chem. Soc., **1954**, 539.
180. E. Arnett, Weak Organic Bases, в кн. Progress in Physical Organic Chemistry, Ed. S. Cohen, A. Streitwieser, R. Taft, 1963.
181. R. Pollet, Ind. Chim. Belg., **32**, 32 (1967).
182. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, В. Н. Шестерников, Ж. неорг. химии, **11**, 2780 (1966).
183. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, М. А. Кузина, Радиохимия, **3**, 197 (1962).
184. Б. В. Громов, А. С. Назаров, В. В. Сергиевский, Ж. неорг. химии, **10**, 1500 (1965).
185. W. Smulek, S. Siekierski, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1651 (1962).
186. A. Nelson, J. Fasching, R. McDonald, Там же, **27**, 439 (1965).
187. P. Danesi, F. Orlandini, G. Scibona, Там же, **27**, 449 (1965).
188. P. Lloyd, E. Mason, J. Phys. Chem., **68**, 3120 (1964).
189. Е. Е. Крисс, Ж. неорг. химии, **8**, 1505, 1512 (1963).
190. E. Högfjeld, V. Bolander, Trans. Roy. Inst. of Technol. Stockholm, 1964, № 224.
191. В. Б. Шевченко, А. С. Соловкин, И. В. Шилин, Л. М. Кириллов, А. В. Родионов, В. В. Баладина, Радиохимия, **1**, 257 (1959); **2**, 281 (1960).
192. M. Taube, J. Inorg. Nucl. Chem., **12**, 174 (1959).
193. M. Taube, Там же, **15**, 171 (1960).
194. М. Ф. Пушленков, Е. В. Комаров, О. Н. Шувалов, Радиохимия, **4**, 543 (1962).
195. W. Smulek, Nukleonika, **7**, 547 (1962).
196. A. Goble, A. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 94 (1958).
197. В. М. Вдовенко, А. А. Липовский, М. И. Кузина, Радиохимия, **3**, 555 (1961).
198. А. М. Розен, Л. П. Хорхорина, Ж. неорг. химии, **12**, 244 (1967).
199. S. Siekierski, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 205 (1962).
200. W. Smulek, S. Siekierski, Там же, **24**, 1651 (1962).
201. S. Siekierski, R. Olszer, Там же, **25**, 1351 (1963).
202. S. Siekierski, Nukleonika, **9**, 601 (1964).
203. S. Siekierski, W. Smulek, Там же, **9**, 205 (1964).
204. В. М. Вдовенко, Т. В. Ковалева, М. А. Рязанов, Радиохимия, **7**, 133 (1965).
205. J. Hildebrand, Chem. Revs., **49**, 37 (1949).
206. F. Moore, Anal. Chem., **33**, 748 (1961).
207. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, С. С. Новикова, Радиохимия, **9**, № 6 (1967).
208. T. Sato, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1461 (1966).
209. T. Sato, J. Appl. Chem., **16**, 143, 305 (1967).
210. А. Н. Морозов, Н. А. Кисель, Укр. хим. ж., **31**, 411 (1965).

211. E. Hogwitz, C. Bloomquist, L. Sauro, D. Henderson, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2313 (1966).
212. S. Kaufman, J. Phys. Chem., **68**, 2814 (1964).
213. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Ненарокомов, К. А. Петров, Ж. неорг. химии, **5**, 1852 (1960)
214. E. Högfjeldt, Svensk. Chem. Tidskrift, **76**, 290 (1964).
215. J. Bullock, S. Choi, D. Goodrick, D. Tuck, E. Woodhouse, J. Phys. Chem., **68**, 2687 (1964).
216. F. Baroncelli, G. Scibona, M. Zifferero, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 205 (1962).
217. G. Giannotti, Chim. Analyt., **46**, 625 (1964).
218. M. Good, S. Bryan, J. Inorg. Nucl. Chem., **20**, 140 (1961).
219. M. Good, S. Bryan, Там же, **27**, 963 (1963).
220. F. Moore, Anal. Chem., **33**, 748 (1961).
221. Ю. Г. Фролов, Г. И. Сергиевская, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **54**, 69 (1967).
222. В. В. Сергиевский, Ю. Г. Фролов, Г. С. Каретников, ЖФХ, **39**, 1001 (1966).
223. D. McDaniel, R. Vallee, Inorg. Chem., **2**, 996 (1963).
224. Б. Чубар, Усп. химии, **34**, 1227 (1965).
225. T. Sato, J. Appl. Chem., **12**, 130 (1962).
226. J. Buffalini, K. Stern, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1321 (1961).
227. G. Boyd, Q. Larson, J. Phys. Chem., **64**, 351, 998 (1960).
228. C. Coleman, F. Kappelmann, B. Weaver, Nucl. Sci. Eng., **8**, 507 (1960).
229. S. Brownstein, Canad. J. Chem., **38**, 1590 (1960).
230. E. Cutmore, H. Hallam, Trans. Faraday Soc., **58**, 40 (1962).
231. А. А. Немодрук, Тр. комис. аналит. химии, **14**, 141 (1963).