

УДК 542.61 + 541.121 : 536.7

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ С АССОЦИИРОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Е. В. Комаров и В. Н. Комаров

В обзоре рассмотрены особенности экстракционного поведения реагентов с выраженной самоассоциацией в органическом растворе. Обсуждено значение правильного выбора модели жидкости для адекватного описания свойств системы.

Библиография — 127 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	632
II. Общая характеристика ассоциированных реагентов	633
III. О методах описания ассоциированных растворов	634
IV. Экстракция веществ сильно ассоциированными реагентами	643
V. Распределение кислот и солей в системах с умеренно ассоциированными реагентами (соли арил- и алкиламмония)	647

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки ядерного горючего, а также необходимость получения в больших количествах и с высокой степенью чистоты урана и тория, индивидуальных лантанидов и других редких и рассеянных элементов для нужд ядерной энергетики обусловили бурный рост некоторых областей химической технологии. Требование особой чистоты получаемых материалов привело к широкому применению экстракционного метода выделения и очистки солей металлов. За последние десять-пятнадцать лет были предложены и использованы в лабораторном и заводском масштабах несколько сотен реагентов, способных экстрагировать соли металлов и неорганические кислоты из водного раствора. Однако изучение физико-химических свойств указанных систем сильно отстает от нужд практики. Целый ряд важных деталей химического поведения экстракционных реагентов: влияние гидратации исходных и образующихся соединений, их растворимость в органической фазе, влияние растворителя на избирательность экстракции и прочность экстрагируемого комплекса, кинетика процессов и др., изучены недостаточно.

Особый интерес вызывает способность многих экстрагентов к самоассоциации. Ассоциация в органической фазе характерна для таких экстрагентов, как высокомолекулярные спирты и фенолы¹⁻¹³, карбоновые кислоты¹⁴⁻²⁰, алкил- и арилфосфорные кислоты²¹⁻⁴⁴ и соли органических производных аммония⁴⁵⁻⁷⁸. При рассмотрении результатов многочисленных работ по изучению свойств экстракционных систем, включающих перечисленные реагенты, выявляются следующие трудности принципиального характера, связанные с ассоциацией экстрагента:

а. Противоречивость данных о степени ассоциации в одних и тех же или близких по химической природе компонентах системах, полученных различными методами.

б. Неожиданно простые, линейные концентрационные зависимости коэффициентов распределения ионов металлов (или кислот), несмотря на нелинейный характер изменения степени ассоциации экстрагента.

в. Несогласованность экспериментальных данных о концентрационной зависимости средней степени ассоциации компонентов с термодинамическими свойствами модели раствора, положенной в основу интерпретации этих данных.

Цель настоящего обзора — рассмотреть физический смысл моделей раствора, применяемых для описания экстракционных систем, в связи с химической природой соединений, присутствующих в растворе, а также указать основные работы, в которых намечаются пути преодоления отмеченных трудностей.

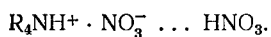
II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АССОЦИИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

1. Классы экстрагентов, склонных к ассоциации

Способность тех или иных соединений к выраженной ассоциации в органических растворителях непосредственно связана с химической природой их молекул и природой растворителя. Так, спирты, фенолы, карбоновые и органофосфорные кислоты содержат одновременно протонодонорные и протоноакцепторные функциональные группы [—ОН, —СООН, —ОР(ОН)₂ и др.], что приводит к образованию системы водородных связей в жидкости.

Вторым механизмом ассоциации, играющим основную роль для случая органических производных аммониевых солей, является диполь-дипольное взаимодействие полярных молекул реагентов в среде с низкой диэлектрической проницаемостью.

Как правило, в реальных экстракционных системах взаимодействие носит сложный характер. Молекулы кислых экстрагентов и их солей с металлами обладают обычно высокими дипольными моментами⁷²⁻⁷⁹, а соли алкиламмония способны присоединять «сверхстехиометрические» молекулы неорганических кислот, образуя с ними водородную связь:



Накоплен обширный экспериментальный материал о состоянии экстрагента в органическом растворителе. Ассоциативные равновесия изучены методами распределения между двумя жидкими фазами^{14-16, 30-45, 60, 81}, криоскопии^{21, 25, 38-42, 50-54, 80}, эбулиоскопии^{60, 82}, измерения давления пара растворителя^{13, 19, 22-27, 30, 38, 42, 46, 60-62, 82}, потенциометрического титрования⁶⁵, кондуктометрии^{15, 59, 63-65}, вискозиметрии^{21, 23, 54, 59, 63, 65}, светорассеяния^{57, 58, 62, 71}, диэлькометрии^{20, 59, 63, 65, 74, 77}, по ИК-, УФ- и КР-спектрам растворов^{6, 21, 25-27, 30, 32, 38, 48, 59, 63}, методами ЯМР и ПМР^{5, 41}. В зависимости от химической природы реагента и растворителя, рассматриваемой концентрационной области и температуры, средняя степень ассоциации меняется в довольно широких пределах, но, в общем, можно сказать, что меньше всего ассоциированы карбоновые и одноосновные алкилфосфорные кислоты. Их средняя степень ассоциации близка к двум или несколько выше при значительных концентрациях экстрагента^{16, 21, 25, 29-31, 38}. У спиртов и фенолов ассоциация медленнее растет с концентрацией, чем у кислот, но зато достигает значительно более высоких степеней^{2-6, 13}. Сильнее всего выражена ассоциация у двухосновных алкилфосфатов, степень ассоциации которых в области умеренных концентраций составляет, как показано в работах^{42, 43}, вели-

чину порядка нескольких десятков или выше. Степень ассоциации солей алкиламмония очень сильно зависит от природы аниона и может достигать иногда таких же высоких значений^{53, 57–59, 65, 71, 82}. Очевидно, что без глубокого изучения свойств ассоциированных растворов невозможно понять сложный характер процессов экстракции широко распространенными классами ассоциированных реагентов и правильно предсказать влияние различных факторов на их экстракционную способность.

2. Трудности количественной интерпретации данных по распределению при экстракции ассоциированными реагентами

Количественная интерпретация данных по распределению осложняется множественностью реакций взаимодействия. Как правило, реагент может образовать с экстрагируемой частицей не одно соединение, а ряд комплексов, отличающихся различным содержанием реагента в расчете на одну частицу. Например, при экстракции урана диалкилфосфорными кислотами^{23, 39} в органической фазе могут присутствовать комплексы UO_2A_2 , $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_2$ и, по-видимому, $\text{UO}_2\text{A}_2(\text{HA})_n$. Большинство методов физико-химического исследования не дает возможности непосредственно установить состав частиц, образующихся в растворе, так как измеряемые на опыте величины (давление пара растворителя, коэффициент распределения между фазами, температура замерзания и т. п.) являются функциями общей концентрации всех видов частиц растворенного вещества. Другая принципиальная трудность — это неидеальность как водного, так и органического растворов. Частицы растворенного вещества — гидратированные ионы металлов или кислот в водной фазе и набор комплексов различного состава и степени сольватации в органической фазе — взаимодействуют друг с другом и с растворителем, что формально учитывается отклонением значений коэффициентов активности от единицы. Имеется обширная литература по коэффициентам активности электролитов в водных растворах^{83, 84}, что же касается активности компонентов в органической фазе, то данные крайне скудны и приведены только для отдельных, хорошо изученных реагентов. С увеличением концентрации экстрагента и экстрагированного соединения в ряде случаев сильно изменяется диэлектрическая проницаемость среды, поскольку большинство экстрагентов относится к весьма полярным веществам и их диэлектрическая проницаемость на 10—20 единиц выше, чем у чистого растворителя^{49, 72–78}. При всяком описании химического взаимодействия в органической фазе необходимо учитывать изменение свойств среды, если рассматривается область средних и высоких концентраций растворенного вещества. Для того чтобы обнаружить причины несогласованности экспериментальных данных о степени ассоциации реагента, полученные в широкой области концентраций, следует подробно рассмотреть модельные представления, положенные в основу расчетных уравнений.

III. О МЕТОДАХ ОПИСАНИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

1. Модель идеального ассоциированного раствора и метрика физико-химической диаграммы

При изучении свойств растворов широко используется представление об идеальном ассоциированном растворе, то есть о растворе, в котором все виды взаимодействия между частицами можно подразделить на два типа:

Сильные «химические» взаимодействия с энергией порядка 2000—10 000 кал/моль с образованием устойчивых конфигураций и взаимодействия между этими ассоциативными комплексами и молекулами окружающей среды. Энергия взаимодействий второго типа того же порядка, что и тепловая, ~ 600 кал/моль, и не приводит к образованию устойчивых сольватов⁸⁵. Постулируется, что такая смесь мономерных молекул растворителя и комплексов растворенного вещества представляет собой идеальный раствор при всех концентрациях (⁸⁶ стр. 387). Для экстракции представляет интерес частный случай идеального ассоциированного раствора: мономерный растворитель — ассоциированный экстрагент (его ассоциаты могут включать и третий компонент — экстрагируемое вещество). Для такой системы можно записать соотношения

$$\left. \begin{aligned} f_A &= \frac{p}{p_0} \cdot \frac{1}{\frac{X_A}{r} + X_B} \\ f_B &= \frac{1}{\frac{X_A}{r} + X_B} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $f_{A,B}$ — коэффициент активности в симметричной системе сравнения, X_A и X_B — мольные доли, соответственно, экстрагента и растворителя, p_0 — мольная доля мономерных молекул в чистом экстрагенте, p — доля молекул экстрагента, находящихся в растворе в виде мономера, r — средняя степень ассоциации молекул экстрагента. Таким образом, можно полностью описать термодинамическое состояние системы, если знать степень ассоциации чистого экстрагента и закон ее изменения с концентрацией. Обычно принимается, что реакции ассоциации подчиняются закону действия масс и что константы равновесия остаются неизменными при любых концентрациях.

Приближенно можно считать, согласно гипотезе Мекке⁸⁷, обоснование которой с позиций статистической термодинамики дано в работе¹⁶, что в стандартном состоянии ступенчатые константы ассоциации K_r не зависят от степени ассоциации, то есть

$$K_2 \simeq K_3 \simeq K_4 \simeq \dots \simeq K_r = \frac{X_{r+1}}{X_1 \cdot X_r} \quad (2)$$

где X_r — концентрация ассоциата, содержащего r мономерных звеньев, в растворе.

Модель идеального ассоциированного раствора объясняет сильные положительные отклонения от закона Рауля, характерные для растворов с ассоциированным компонентом (⁸⁶ стр. 389), но сама модель очень груба, растворитель в ней рассматривается как инертная среда, совершенно не взаимодействующая с растворенным веществом и не влияющая на его ассоциацию. Концентрационные константы ассоциации считаются не зависящими от концентрации и их можно определить, изучая чистый ассоциированный компонент. В действительности степень ассоциации сильнейшим образом зависит от природы растворителя, от его диэлектрической проницаемости, способности образовывать водородные связи и т. п. В частности, константы ассоциации не могут оставаться постоянными при высоких концентрациях, так как в этом случае резко изменяется диэлектрическая проницаемость раствора и другие характеристики среды.

Другой принципиальный недостаток модели — пренебрежение влиянием разницы в размерах частиц, образующих систему. В рассматри-

ваемом нами случае частицы могут различаться по размерам в десятки и даже сотни раз^{42, 43, 53, 57, 58, 67, 71, 82, 88, 89}. В таких растворах энтропийная составляющая избыточной свободной энергии смешения имеет такой же порядок величины, как и тепловая составляющая, поэтому для правильной интерпретации экспериментальных данных совершенно необходимо учесть влияние разницы в размерах ассоциатов и мономерных частиц, иначе расчетные значения средней степени ассоциации будут сильно занижены.

Наконец, рассматривая раствор как идеальный ассоциированный, невозможно объяснить часто встречающегося расслаивания раствора на две органические фазы⁹⁰, что характерно для систем, содержащих фосфорорганические экстрагенты или соли алкиламмония в углеводородном растворителе^{54, 59, 67, 91}.

2. Пути усовершенствования метрики физико-химической диаграммы на основе решеточной модели раствора

Изучение термодинамических свойств растворов высокополимерных веществ привело к разработке, так называемой «атермической» модели раствора, предложенной первоначально Фаулером в 1937 г.⁹². Впоследствии идеи Фаулера были развиты Чангом, Миллером⁹³ и особенно Гутенгеймом⁹⁴. Жидкость рассматривается как квази-кристалл, в узлах решетки которого расположены молекулы. Такой подход легко позволяет учесть различия в размерах и форме молекул, если принять, что каждый узел может быть занят либо одной мономерной частицей, либо одним статистическим сегментом макромолекулы ассоциата. Решетка характеризуется среднестатистическим координационным числом (в дальнейшем обозначаем его z). Различие в размерах молекул компонентов учитывается фактором R_A — числом узлов решетки, которые занимает мономерная молекула ассоциированного вещества. В первом приближении R_A определяется по отношению мольных объемов компонентов. Форма молекул отражается величиной q . Произведение zq характеризует число контактов молекулы с ее ближайшими соседями. Определяя для любой конкретной системы значения z , R_A и q , можно оценить число контактов А—А, А—В, В—В между молекулами компонентов. Если теперь пренебречь дальнедействующими силами, что вполне допустимо для растворов органических веществ в малополярных растворителях, то можно непосредственно связать энтальпию и энтропию смешения с энергиями взаимодействия молекул, их строением и химической природой.

Пользуясь обычными методами статистической механики и решеточной моделью жидкости, можно получить выражения для энергии и энтропии смешения или для коэффициентов активности компонентов в растворе. Особый интерес представляют два случая: регулярный раствор — избыточная свободная энергия смешения в котором, в основном, определяется величиной теплоты смешения, а размеры молекул компонентов предполагаются одинаковыми, и противоположный тип так называемого атермического раствора, в котором теплота смешения пренебрежимо мала, и термодинамический потенциал смешения определяется величиной энтропийной составляющей.

В регулярном растворе

$$|h^E| \gg T|s^E|, \quad (3)$$

(h^E — мольная теплота смешения, s^E — избыточная мольная энтропия смешения). При выводе основных уравнений принимается, что различия

в межмолекулярном взаимодействии частиц разного сорта достаточно малы, и распределение частиц в системе не отличается от хаотического. Представление о регулярном растворе в дальнейшем было распространено Гильдебрантом и Скетчардом на смеси молекул разных объемов⁹⁵, и они получили полуэмпирические выражения для коэффициентов активности:

$$\left. \begin{aligned} RT \ln f_A &= v_A^0 \left(\frac{v_B^0 n_B}{v_A^0 n_A + v_B^0 n_B} \right)^2 \cdot (\delta_A - \delta_B)^2 \\ RT \ln f_B &= v_B^0 \left(\frac{v_A^0 n_A}{v_A^0 n_A + v_B^0 n_B} \right)^2 \cdot (\delta_A - \delta_B)^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где v^0 — мольный объем чистого компонента, n_i — число молей компонента i в системе. Уравнения (4) позволяют рассчитывать величины коэффициентов активности по данным для чистых веществ, и модель регулярного раствора неоднократно применялась для описания экстракционных систем^{44, 67, 96}. Однако по самому смыслу допущений, положенных в ее основу, модель хорошо описывает лишь системы с дисперсионным межмолекулярным взаимодействием и малоприменяема для систем, содержащих частицы с большими дипольными моментами, легко поляризующиеся или способные к образованию водородных связей. Второй принципиальный недостаток модели регулярного раствора — далеко не полный учет различия в размерах частиц. Введение мольных объемов или объемных долей для выражения концентрации вносит поправку лишь на различие в размерах мономерных частиц компонентов, тогда как образование в растворе полимерных агрегатов или цепей молекул не рассматривается, а при степени ассоциации $r \geq 5$ вклад, вносимый образованием ассоциатов в избыточную энтропию смешения, становится чаще всего определяющим.

Для атермического раствора

$$T |S^E| \gg |h^E| \quad (5)$$

и все отклонения от свойств идеального раствора определяются различием в размерах и форме частиц. Типичные системы такого рода были описаны Мейером^{97, 98}. Все они представляют собой растворы веществ со значительным молекулярным весом и цепочкообразными молекулами в неполярном растворителе типа бензола или гексана и характеризуются ничтожной теплотой смешения и значительными отрицательными отклонениями от идеальности. Поскольку теплота смешения мала, коэффициенты активности атермического раствора практически не зависят от температуры. Как было показано Миллером⁹³, в приближении $z \rightarrow \infty$

$$\left. \begin{aligned} f_A &= \frac{N_A + N_B}{N_A + R_A N_B} \cdot \exp \frac{(R_A - 1) N_B}{N_A + R_A N_B} \\ f_B &= \frac{N_A + N_B}{N_A + R_A N_B} \cdot R_A \exp \left[- \frac{(R_A - 1) N_A}{N_A + R_A N_B} \right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где N_i — число узлов решетки, занятых компонентом i .

Из уравнений (6) видно, что коэффициенты активности меньше единицы. Несколько усложнив выражения (6) введением параметра q , физический смысл которого определен выше, можно непосредственно учесть не только размеры, но и форму молекул.

В реальных системах, содержащих ассоциированный экстрагент в органическом малополярном растворителе, картина межмолекулярных

взаимодействий значительно сложнее, чем в рассмотренных нами предельных случаях регулярных или атермических растворов. Существуют два метода описания реальных ассоциированных растворов с привлечением решеточных представлений.

Разработанная Баркером^{88, 89} чисто решеточная модель, в которой учитываются не только ван-дер-ваальсовы силы, но и направленные взаимодействия типа водородной связи, зависящие от взаимной ориентации молекул. В модели Баркера рассматриваются различные классы контактных участков, соответствующие функциональным группам, и задается энергия взаимодействия всех возможных сочетаний контактных участков, причем вероятность образования каждой контактной пары определяется условием минимума свободной энергии. В остальном используется квазихимический метод, предложенный Гуггенгеймом. Основным недостатком модели Баркера состоит в отсутствии измеренных независимыми методами параметров теории. Используемые в расчетах энергии взаимообмена превращаются, по существу, в эмпирические параметры, и их выбор, так же как и выбор геометрических характеристик z , q , R_i , неоднозначен. Математический аппарат сложен, требует применения вычислительных машин, несмотря на грубость самой физической модели (пренебрежение геометрическими соображениями при вычислении вероятности образования различных контактных пар, преувеличение степени упорядоченности в жидкости, нереальность условия постоянства параметров решетки в широкой области концентраций и т. п.).

Некоторые трудности чисто решеточных моделей раствора можно обойти, если рассматривать отдельно сильные направленные взаимодействия, описывая их как обычную химическую реакцию ассоциации, подчиняющуюся закону действия масс, и задавая закон ассоциации, то есть зависимость ступенчатой константы ассоциации K_r от степени ассоциации r , а слабые, ненаправленные взаимодействия описывать в решеточном приближении, что позволяет учесть влияние размеров и формы частиц.

Вариант такой модели предложен в работах^{42, 89, 100} для описания растворов сильно ассоциированных веществ — моноалкилфосфорных кислот и солей алкиламмония в неполярном растворителе (бензол, четырехлористый углерод и т. п.). В этом случае статистическая сумма бинарной системы может быть записана

$$Q = G(N_D, N_T) \prod_D \psi_D^{N_D} \exp \left[-\frac{U(N_D, N_T)}{kT} \right] \quad (7)$$

где индексы D и T являются обобщенными символами сорта всех возможных частиц (в том числе ассоциатов и сольватов) в системе;

N_D — число частиц сорта D , ψ_D — статистическая сумма по внутренним состояниям молекулы, $G(N_D, N_T)$ — число конфигураций системы, $U(N_D, N_T)$ — конфигурационная энергия системы, зависящая от числа и класса контактов всех возможных частиц в системе.

Величина $G(N_D, N_T)$ вычисляется по формуле (8)

$$\begin{aligned} \ln G(N_D) = \sum_D \ln \left(\frac{\rho_D}{\sigma_D} \right)^{N_D} - \sum_D \ln N_D! + \frac{\sum_D N_D (r_D - 1)}{\sum_D N_D (r_D - q_D)} \ln \left(\sum_D q_D N_D \right)! - \\ - \frac{\sum_D N_D (q_D - 1)}{\sum_D N_D (r_D - q_D)} \ln \left(\sum_D r_D N_D \right)! \end{aligned} \quad (8)$$

В этой формуле ρ_D — число способов размещения молекулы D-сорта по r_D -узлам при одном фиксированном звене и σ_D — фактор симметрии молекулы. Молекула данного сорта D имеет в общем случае участки поверхности, не эквивалентные друг другу в энергетическом отношении. Пусть ϵ и ν будут обобщенными символами класса контактных участков молекулы; доля контактных участков частицы сорта D в классе ϵ обозначается символом v_ϵ^D и легко подсчитывается в каждом конкретном случае. Величина $U_{\epsilon\nu}$ обозначает энергию контакта, образованного участками классов ϵ и ν частиц одного (D) или разных сортов (D и T).

Из выражений (7) и (8) следует, что химический потенциал частиц сорта D (циклические структуры ассоциатов и сольватов отсутствуют) равен

$$\mu_D = kT \left\{ -\ln \frac{\rho_D}{\sigma_D} \psi_D + \ln N_D - \frac{z}{2} q_D \ln \sum_T q_T N_T + \right. \\ \left. + r_D \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \ln \sum_T r_T N_T \right\} + \frac{z}{2} q_D \sum_{\epsilon, \nu} U_{\epsilon\nu} \cdot (v_\epsilon^D v_\nu + v_\nu^D v_\epsilon - v_\epsilon v_\nu) \quad (9)$$

Для конкретной системы учитывается закон ассоциации $K_r = f(r)$, где K_r — константа равновесия реакции присоединения мономерного звена к r -меру ассоциированного компонента, а также форма ассоциата (линейные, циклические, объемные и т. д.) и тогда можно из выражения (9) получить зависимость коэффициента активности растворителя от концентрации.

Так, для простейшего случая атермического ассоциированного раствора, $K_2 = K_3 = \dots = K_r$ и линейных ассоциатов

$$f_B = \frac{1}{1 + (R_A - 1)X_A} \left\{ \frac{\frac{2}{z} h (1 - X_A)}{(1 - h) [1 + (R_A - 1)X_A]} + \frac{1 + \left(\frac{z-2}{z} R_A - 1 \right)^{-\frac{z}{2}}}{1 + (R_A - 1)X_A} \right\} \quad (10)$$

где h — суммарная эффективная концентрация всех r -меров в растворе

$$h = \frac{[4K_r X_A (1 - X_A) + 1]^{1/2} - 1}{2K_r (1 - X_A)} \quad (11)$$

и X_A — аналитическая концентрация растворенного вещества.

Достоинства рассматриваемой модели — непосредственный учет специфических взаимодействий и простота оценки влияния разницы в размерах и форме частиц на избыточные термодинамические функции смешения. Эмпирический выбор констант взаимодействия — это основной недостаток модели, хотя, например, оценку средней степени ассоциации можно проводить и без использования констант ассоциации.

Недостатки решеточного приближения мало сказываются на окончательных результатах, так как оно применяется только для внесения поправок на ван-дер-ваальсово взаимодействие ассоциатов между собой и со средой.

Интересный метод описания систем с ассоциированными компонентами предложили Загорец и Очкин¹⁰¹, использовавшие некоторые выводы статистической теории жидкостей Майера и Макмиллана¹⁰² для интерпретации экспериментальных данных по изучению ассоциации солей алкиламмония в бензоле и четыреххлористом углероде. Авторы получили качественное объяснение наличия максимума на кривой зависимости степени ассоциации от концентрации соли амина, а также влияния на ассоциацию размеров катиона, аниона и температуры.

Однако их оценка строгости и универсальности предлагаемого метода вызывает некоторые возражения. Так, в качестве исходных уравнений используются два уравнения, полученные Макмилланом и Майером

$$\ln \alpha = \ln \rho - \sum \nu B_{\nu n} \left(\frac{\Delta \alpha}{\gamma} \right)^{\nu-1} C^n \quad (12)$$

$$P = P_0 + kT \left[C + \frac{\Delta \alpha}{\gamma} - \sum (\gamma + n - 1) B_{\nu n} \left(\frac{\Delta \alpha}{\gamma} \right)^\nu C^n \right] \quad (13)$$

где ρ и C — объемные концентрации, соответственно, растворителя и растворенного вещества, P_0 — давление пара чистого растворителя, $B_{\nu n}$ — вириальные коэффициенты, характеризующие взаимодействие ν молекул растворителя и n молекул растворенного вещества, $\Delta \alpha = \alpha - \alpha_0$, где α_0 — активность чистого растворителя $\gamma = \frac{\alpha}{\rho}$ (здесь и ниже используются обозначения первоисточника). Утверждение авторов: «Уравнения (12) и (13) являются строгими, т. е. при их выводе не давались какие-либо упрощающие предположения относительно структуры растворов. Этим теория Макмиллана и Майера выгодно отличается от других статистических теорий растворов (например, решеточной)» — верно лишь отчасти. В теории Майера приняты весьма важные упрощения: потенциальная энергия рассматривается как сумма парных взаимодействий; энергетические уровни системы считаются непрерывными, что при сильных, направленных взаимодействиях недопустимо. Кроме этих фундаментальных упрощений исходной теории, Загорец и Очкин ввели ряд дальнейших допущений: в выражении

$$\frac{C^2}{\rho_0 \ln f_\alpha} = \frac{1}{A_2} \left[1 - \frac{A_3}{A_2} C - \left(\frac{A_4}{A_2} - \frac{A_3^2}{A_2^2} \right) C^2 - \dots \right] \quad (14)$$

опущены высшие члены ряда, что ограничивает область применимости полученных далее выражений малыми концентрациями, кроме того в численных расчетах Очкина и Загорца принимается ряд упрощающих допущений.

Из сравнения предложенного Очкиным и Загорцом варианта теории Майера и решеточных моделей видим, что оба подхода дают весьма грубое приближение. Упрощения решеточных моделей более наглядны, их допустимость легче контролируется, в то время как последствия некоторых аппроксимаций рассматриваемого варианта трудно оценить. Значительные расхождения расчета положения максимума на кривой $n=f(m)$ по предлагаемой авторами статьи ¹⁰¹ формуле

$$m_{\text{макс.}} \simeq \sqrt{\frac{A_2}{-A_3 \cdot 10^{-8} M_2}} \quad (15)$$

с экспериментальными данными весьма показательно.

Аналогичная попытка применить вириальное разложение к описанию растворов ассоциированной соли алкиламмония в бензоле сделана в работе Данези и др. ⁶². Как и выше, авторы проводят ряд упрощений: 1) заменяют второй вириальный коэффициент бинарной системы (зависящий от концентрации компонентов) на соответствующий коэффициент чистого растворителя; 2) пренебрегают высшими членами разложения и 3) принимают парциальный мольный объем смеси равным парциальному мольному объему растворителя. Эти упрощения приводят к тому, что по существу рассматривается модель идеального ассоциированного рас-

творя, да к тому же при неявно принятом условии его предельного разбавления. Очевидно, что расчет средней степени ассоциации и других свойств на основе таких упрощенных моделей не может дать картину, правильно рисующую сложные взаимодействия реальной системы.

3. К определению степени ассоциации веществ методами физико-химического анализа

При изучении экстракционных равновесий для уточнения стехиометрии реакций многие исследователи пытались независимым методом определить степень ассоциации экстрагента и его комплексов с металлом. Для этих целей использовали криоскопию^{25, 39, 41, 42, 50–54, 80}, эбулиоскопию^{60, 82}, измерение давления пара растворителя^{13, 19, 22–26, 30, 32, 42, 61, 82}, рассеяние света^{57, 58, 62, 71} и измерения вязкости^{21, 23, 54, 59, 65, 63, 70}. Данные, полученные различными способами для одних и тех же или близких по составу систем, обнаруживают очень интересные противоречия. Средняя степень ассоциации, определяемая криоскопией, эбулиоскопией и измерением давления пара растворителя, оказывается значительно ниже, чем степень ассоциации, рассчитанная из оптических измерений, и не согласуется со значительным повышением вязкости таких растворов, по сравнению с вязкостью чистого растворителя. Расхождения могут быть очень большими. Так, для растворов нитратов триалкиламмония (C_7-C_{12}) в бензоле методами криоскопии и измерения давления пара растворителя найдены $r=1,8-5,0$, а по данным о рассеянии света⁴⁸ $r \approx 60$. Аналогичным образом для растворов сульфатов диалкиламмония в бензоле, по данным о рассеянии света $r=40-50$, что на порядок выше, чем из криоскопических измерений^{57, 58, 71}.

При определении средней степени ассоциации растворенного вещества методами, основанными на измерении активности растворителя и измерении r в широкой области концентраций, часто получаются кривые $r=\varphi(X)$ с максимумом^{47, 52}, что, с точки зрения представления раствора как идеальной смеси всех возможных соединений, противоречит термодинамическому условию устойчивости фазы (см.⁸⁶, стр. 404,¹⁰³, стр. 65).

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial \mu_A}{\partial X_A} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \mu_A}{\partial X_A^2} > 0 \\ \text{или} \\ \frac{\partial r_A}{\partial X_A} > 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 r_A}{\partial X_A^2} < 0 \end{array} \right\} \quad (16)$$

Очевидно, что свойства указанного класса растворов не могут быть описаны теорией идеальных ассоциированных растворов.

Причину всех этих противоречий нетрудно обнаружить, если обратить внимание на то, какие модельные представления использовались при выводе расчетных уравнений для определения активности растворенного вещества. Рассмотрим подробно метод криоскопии (эбулиоскопия и тензиметрия основаны на аналогичных предположениях).

При выводе расчетной формулы

$$\Delta T = \frac{RT_{0B}}{L_B} \cdot \frac{M_B}{1000} m_A \quad (17)$$

сделаны следующие допущения: а) компоненты раствора полностью смешиваются в жидком состоянии и не образуют твердых растворов; б) скрытая теплота плавления растворителя не зависит от температуры; в) раствор подчиняется закону Рауля при всех рассматриваемых концентрациях; г) раствор очень сильно разбавлен.

Все отклонения от свойств идеального раствора объясняются изменением числа индивидуальных частиц за счет химических взаимодействий:

ТАБЛИЦА 1

Средняя степень ассоциации нитрата триоктиламмония в бензоле по криоскопическим данным¹⁰⁵

X_A	r_A (17, 18)	r_A (19) при $\begin{cases} R_A=5 \\ z=6 \end{cases}$
0,0090	2,1	2,0
0,021	3,1	5,9
0,041	3,3	32
0,068	2,6	50
0,094	2,1	>50

$$r = \frac{m_A}{m_{A, \text{эфф.}}}, \quad (18)$$

то есть, по существу, используется модель идеального ассоциированного раствора, принципиальные недостатки которой рассмотрены выше. Уточненные криоскопические формулы, предложенные Удовенко или Фоминым (¹⁰⁴, стр. 45), справедливы в более широких пределах концентраций, но тоже для идеального ассоциированного раствора.

В работе⁸⁹ предложен способ расчета средней степени ассоциации реагента в мономерном растворителе по данным об активности растворителя на основе теории ассоциативных равновесий в атермическом приближении, позволяющей учесть влияние размеров ассоциатов

$$r = \frac{X_A}{\frac{z}{2} \left\{ \left[\frac{1 - X_A}{f_B X_B (1 - X_A + R_A X_A)} \right]^{z/2} - 1 \right\} \cdot [1 + (R_A - 1) X_A] + R_A X_A} \quad (19)$$

и проведено сравнение результатов расчета средней степени ассоциации в системе: мононитрат триоктиламмония — бензол по формулам (17), (18), (19). Из табл. 1 видно, что пренебрежение отрицательными отклонениями от закона Рауля, вызванными образованием в растворе больших ассоциатов, занижает r на целый порядок. Расчет по формуле (19) хорошо согласуется с данными о светорассеянии^{46, 57, 58, 71}.

Аналогичные результаты получены для системы моно-*n*-октилфосфорная кислота (МОФК) — четыреххлористый углерод по данным изопиестического измерения давления пара⁴² (см. табл. 2).

Из табл. 1 и 2 следует, что степень ассоциации экстрагента зачастую занижается из-за неправильной интерпретации данных. Это обстоятельство важно иметь в виду при рассмотрении реакции экстракции сильно ассоциированным экстрагентом.

ТАБЛИЦА 2

Средняя степень ассоциации моно-*n*-октилфосфорной кислоты в четыреххлористом углероде⁴²

X_A	r_A (17, 18)	r_A (19) при $\begin{cases} R_A=1,3 \\ z=6 \end{cases}$
0,108	4,9	8,2
0,151	5,1	17,4
0,395	4,3	18,4
0,471	4,4	21
0,648	3,7	30
0,790	3,0	42

IV. ЭКСТРАКЦИЯ ВЕЩЕСТВ СИЛЬНО АССОЦИИРОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

1. Экспериментальные данные по концентрационным зависимостям коэффициентов распределения металлов

В качестве типичного сильноассоциированного экстрагента рассмотрим моноалкил- (или арил-) замещенные эфиры фосфорной кислоты. Обращает на себя внимание характерный вид зависимости коэффициентов распределения металлов между водной и органической фазами

$$\alpha = \frac{M_{\text{орг.}}}{M_{\text{водн.}}} \quad \text{от концентрации экстрагента в органической фазе } S; \lg \alpha$$

линейно зависит от $\lg S$ при весьма широком варьировании состава как водной, так и органической фазы^{43, 100}:

а) наклон концентрационной кривой, равный единице, наблюдается для катионов с различным строением наружных электронных оболочек и, в частности, с различной валентностью — UO_2^{2+} , Am^{3+} , Np^{4+} ;

б) наклон, равный единице, сохраняется при изменении концентрации минеральной кислоты в водной фазе, при изменении солевого фона, а, следовательно, степени гидратации катионов;

в) изменение концентрации экстрагента в органической фазе в широких пределах (от 10^{-3} М до 1,0 М) не изменяет наклона концентрационной кривой;

г) строение углеводородного радикала в молекуле алкилфосфата и природа малополярного растворителя не влияют на наклон концентрационной кривой.

Наклон концентрационной кривой изменяется лишь в том случае, если нарушается условие глубокой ассоциации экстрагента, а также при использовании мономеризующих растворителей, например спиртов, или при увеличении концентрации экстрагируемого металла выше определенного предела¹⁰⁶. В работе³⁶ были получены концентрационные кривые экстракции индикаторных количеств европия и америция растворами МОФК в различных растворителях (бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, *n*-гексан, хлористый бутил) и найдено, что не только наклон концентрационной кривой для них одинаков, но и численные значения коэффициентов распределения при одинаковой концентрации экстрагента очень близки³⁶. Это говорит в пользу предположения о весьма высокой упорядоченности расположения цепочечных молекул МОФК в ее ассоциатах. По-видимому, полярные группы — $\text{ОРО}(\text{ОН})_2$ ориентированы внутрь и окружены прочной гидратной оболочкой, а органические радикалы ориентированы наружу мицелл. При экстракции происходит переход катионов из водной фазы в гидратный слой, связанный с — $\text{ОРО}(\text{ОН})_2$ -группами. Предлагаемая структура позволяет качественно

ТАБЛИЦА 3

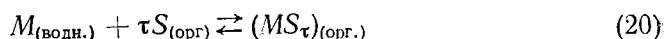
Относительное содержание воды $\frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{МОФК}}}$ в органических растворах МОФК, находящихся в равновесии с 2М водным раствором HNO_3 при 20°

Растворитель	Концентрация МОФК в орган. фазе <i>м, δ</i>					
	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08
<i>n</i> -Гексанол	1,4	1,7	2,1	2,1	2,1	2,1
Хлористый <i>n</i> -бутил	3,7	4,2	4,5	4,6	4,7	5,1
<i>n</i> -Гексан	7,5	12	13	14	15	16

объяснить независимость коэффициентов распределения от природы малополярного растворителя и весьма высокое содержание воды в органических растворах МОФК. В работе⁴² найдено, что в 1 М растворе МОФК в четыреххлористом углероде, при насыщении его водой, растворялось до 27 молей воды на 1 л, что сопровождалось резким увеличением вязкости и степени ассоциации (см. табл. 3).

2. Распространенные способы интерпретации экспериментальных зависимостей

Распределение вещества между двумя несмешивающимися фазами давно используется как один из методов определения состава экстрагируемого комплекса^{51, 107-110}. Обычно рассматривают случай образования в органической фазе единственного соединения:



Для этой реакции справедливо соотношение

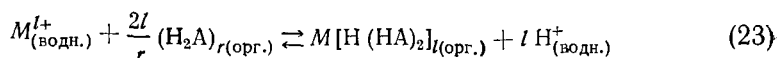
$$\alpha = K \frac{(f_S S)^{\tau} f_M}{f_{MS_{\tau}}}, \quad (21)$$

где α — коэффициент распределения экстрагируемого вещества, K — термодинамическая константа равновесия, S — концентрация экстрагента, f_S , f_M и $f_{MS_{\tau}}$ — коэффициенты активности. При умеренных концентрациях принимают, что коэффициенты активности незаряженных частиц близки к единице и по тангенсу угла наклона прямой

$$\lg \alpha = \lg K + \tau \lg S \quad (22)$$

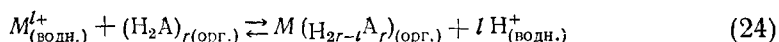
находят τ — число частиц экстрагента, участвующих в реакции. Активность экстрагента или находят независимо обычными методами¹¹¹⁻¹¹³, или принимают постоянство коэффициентов активности. Понятно, что описанная методика может давать удовлетворительные результаты только в том случае, когда свойства органической фазы мало отличаются от свойств идеального раствора. Реальные экстракционные системы, как правило, содержат реагенты полярного характера, сильно взаимодействующие между собой и с растворителем. Можно показать¹⁰⁴, что ассоциация экстрагента или сольватация его растворителем, уменьшают наклон кривой (22) и, в общем случае, наклон становится сложной функцией концентрации экстрагента и соотношения констант ассоциации и сольватации.

В большинстве работ по экстракции ионов металлов сильно ассоциированными реагентами^{105, 114-116} используется представление о наличии в органической фазе рассматриваемой области концентраций только одного ассоциата. Его степень ассоциации определяется независимо или просто подбирается для объяснения экспериментальных зависимостей. Так, в многочисленных работах Пеппарда с сотр.^{25-29, 31, 33, 34, 38, 40} для объяснения закономерностей экстракции ряда лантанидов и актинидов моноэфирами фосфорной кислоты предполагается механизм



объясняющий экстракцию лантанидов с $l=3$ и актинидов с $l=4$. Наклон концентрационной кривой $\lg \alpha = \varphi(\lg S)$, равный единице, казалось бы, хорошо согласуется со средней степенью ассоциации экстрагента

$r=6-8$, найденной с помощью криоскопии растворов моно-2-этилгексил-фосфорной кислоты (М2ЭГФК) в сухом бензоле. Однако такой механизм не объясняет, почему при экстракции UO_2^{2+} наклон кривой тоже равен единице¹¹⁷, что приводит к $l=4$. Кроме того, было показано⁴², что степень ассоциации моноэфиров фосфорной кислоты в неполярном растворителе в присутствии воды значительно выше, чем 6—8, и меняется с изменением концентрации экстрагента. Альтернативным механизмом те же авторы считают образование в органической фазе «бесконечных» полимеров



Правильно отмечая, что в таком случае, при $r \rightarrow \infty$, наклон концентрационной кривой будет равен единице, если с каждым ассоциатом связан только один катион экстрагируемого металла, независимо от его валентности, авторы, к сожалению, не провели количественного анализа предлагаемого механизма. Это обусловило неправильный вывод о зависимости наклона концентрационной кривой от средней степени ассоциации экстрагента, которая может изменяться при изменении концентрации экстрагента, температуры и некоторых других факторов. Другая возможность объяснения переменного наклона концентрационных кривых — предположение о наличии нескольких экстрагируемых комплексов с различным соотношением компонентов; но здесь также возникают трудности при попытке объяснить, почему с ростом концентрации экстрагента наклон кривой уменьшается¹¹⁸.

3. Учет множественности взаимодействий в органической фазе

При рассмотрении механизма экстракции сильно ассоциированным реагентом в целях упрощения расчетов обычно принимается во внимание одно или два, реже три, фиксированных значения r для описания состояния экстрагента в органической фазе. Константы для равновесий типа мономер-димер-полимер подбираются для наилучшего совпадения с опытом. Грубость такой модели очевидна.

В работах^{42, 43, 119} предложена схема взаимодействий, учитывающая образование в органической фазе всевозможных ассоциатов экстрагирующего реагента. Общая молярная концентрация экстрагента при использовании индикаторных количеств извлекаемого металла равна

$$S = \sum_r r [\text{A}_r], \quad (25)$$

Если ввести константу β равновесия реакции присоединения катиона к заданному реакционному центру в ассоциате и W_r — статистический фактор, учитывающий число возможных размещений катиона M по реакционным центрам r -мера, то нетрудно получить следующее выражение для коэффициента распределения

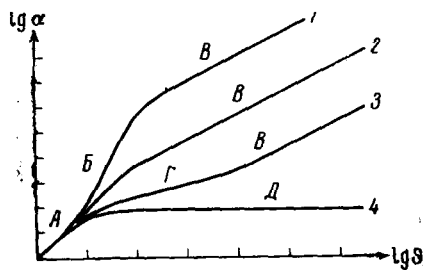
$$\alpha = \beta f_M \sum_r W_r [\text{A}_r] \frac{f_r}{f_{\text{A}_r\text{M}}}, \quad (26)$$

где $[\text{A}_r]$ — молярная концентрация r -мера, f_M , f_r и $f_{\text{A}_r\text{M}}$ — коэффициенты активностей частицы M , ассоциата $[\text{A}_r]$ и комплекса $[\text{A}_r\text{M}]$. В статье⁴³ показано, что в квазихимическом приближении⁹⁴ для системы из растворителя и смеси r -меров с энергиями взаимообмена, отличными от нуля, $\frac{f_r}{f_{\text{A}_r\text{M}}} \approx 1$, если $r \geq 10$ и $S \leq 1$. Кроме того, для малых концентраций $M_{(\text{орг.})}$

можно не учитывать образования комплексов, содержащих несколько атомов M на один ассоциат $[A_r]$. В результате для концентрационной кривой получается простое выражение

$$\alpha = \beta \frac{f_M}{v} S, \quad (27)$$

где v — число мономерных звеньев ассоциата $[A_r]$, образующих один реакционный центр. Выражение (27) справедливо, если выполняется условие $\frac{S}{r} \gg M_{(орг.)}$, и позволяет количественно описать экстракцию мик-



Общий вид концентрационных кривых $\lg \alpha = \varphi(\lg S)$ при различных значениях параметра b . Кривая 1 — величина $b > 1$; кривая 2 — величина $b = 1$; кривая 3 — величина $b < 1$; кривая 4 — величина $b = 0$ (на участке А $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \lg S} = v$, на участке Б $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \lg S} > v$, на участке В $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \lg S} = 1$, на участке Г $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \lg S} < v$, на участке Д $\frac{\partial \lg \alpha}{\partial \lg S} = 0$).

роконцентраций ионов металлов сильно ассоциированным экстрагентом.

Границы применимости соотношения $\frac{f_M}{f_{A_r M}} \approx 1$ зависят от параметров конкретной системы, метод их расчета дан в статье⁴¹⁹. При нарушении условия $\frac{S}{r} \gg M_{(орг.)}$ характер зависимости $\alpha = \varphi(S)$ усложняется, коэффи-

циент распределения становится функцией не только S , но и $[M]_{(водн.)}$ и, как показано теми же авторами⁴³, анализ концентрационных кривых в этом случае не позволяет установить стехиометрию реакции.

При обсуждении факторов, влияющих на форму концентрационных кривых, возникает вопрос о влиянии иона металла, внедрившегося в ассоциат экстрагента, на прочность связей между мономерными звеньями ассоциата³⁵. В общем случае можно предусмотреть три возможности: а) характер связей в ассоциате не изменяется и присоединение новых мономерных звеньев к ассоциату $[A_r M_i]$ идет по тому же закону, как и к ассоциату, не содержащему металла $[A_r]$ — случай рассмотрен выше; б) мономерные звенья, находящиеся в ближайших к металлу координационных сферах, уменьшают прочность связей с другими мономерными звеньями и в) под влиянием металла прочность связей в ассоциате увеличивается. Количественно эти эффекты можно учесть, вводя параметр

упрочнения связей $b = \frac{K_i}{K_r}$, равный отношению констант присоединения

мономерного звена A , к ассоциату A_r . Константу K_r , как и ранее, считаем не зависящей от степени ассоциации r . Если зону возмущения связей взять равной трем ближайшим к атому металла координационным сферам, в пределах которых константа присоединения мономера $K_i \neq K_r$, то получим для коэффициента распределения следующее выражение

$$\alpha = K_M v f_M \left\{ [A_1]^v + \frac{1}{v(bK_r)^2} \sum_{j=v+1}^{3v} j(bK_r)^j [A_1]^j + \frac{b^{2v}}{vK_r^v} \sum_{n=3v+1}^{\infty} n [A_1]^n K_r^n \right\}, \quad (28)$$

причем

$$S = \sum_{r=1}^{\infty} r [A_r] = \sum_{r=1}^{\infty} r [A_1]^r K_r^{r-1} = \frac{[A_1]}{(1 - K_r [A_1])^2} \quad (29)$$

Здесь K_{mv} — константа образования комплекса $[MA_v]$; $[A_1]$ — концентрация мономерных молекул экстрагента в органической фазе; j и n — индексы суммирования; остальные обозначения прежние.

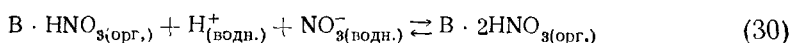
Концентрационные кривые, рассчитанные для различных значений параметров S , K_r и b , показаны на рисунке. Из рисунка следует, что при сильной ассоциации экстрагента, вследствие высоких значений K_r или S , наклон концентрационной кривой приближается к единице, если $b > 0$. При $b = 0$ ассоциат разрушается внедрившейся частицей, и в значительной области концентраций экстрагента α не зависит от S . Наклон, равный коэффициенту v (число мономерных звеньев ассоциата, образующих один реакционный центр), реализуется лишь в области малых концентраций, где ассоциация экстрагента еще слабо выражена. Если связи в ассоциате значительно упрочняются внедрившейся частицей ($b \gg 1$), на концентрационной кривой наблюдаются участки, где наклон ее выше v . Из вышесказанного следует, что анализ формы концентрационных кривых требует детального рассмотрения всех возможных типов химического взаимодействия в системе в достаточно широкой области концентраций и необходимость проведения независимых измерений степени ассоциации экстрагента и его сольватации растворителем.

V. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТ И СОЛЕЙ В СИСТЕМАХ С УМЕРЕННО АССОЦИИРОВАННЫМИ РЕАГЕНТАМИ (СОЛИ АРИЛ- И АЛКИЛАММОНИЯ)

1. О некоторых противоречиях в истолковании экспериментальных зависимостей

Большой успех, который выпал на долю методов определения состава и устойчивости сольватов в экстракционных системах с нейтральными фосфорорганическими и другими неассоциированными реагентами, наложил глубокий отпечаток на способы обработки экспериментальных данных с ассоциированными реагентами. Традиционный способ представления данных по экстракции в виде зависимости $\lg \alpha = \varphi(\lg S)$ с отождествлением тангенса угла наклона с сольватным числом без изменений переносится на экстракционные системы с такими ассоциированными в неполярных растворителях реагентами как соли алкиламмония, арил- и алкилфосфорные кислоты и т. д.

Самым удивительным здесь является то, что получающиеся при этом зависимости — простые, линейные. Больше того, равновесное распределение, например, азотной кислоты в экстракционной системе с нитратом триалкиламмония может быть описано^{52, 120–122, 123} простой реакцией

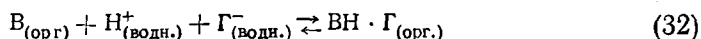


(здесь B — триалкиламин), т. е. так, как будто никакой ассоциации соли триалкиламмония вообще нет. Согласно закону действия масс для реакции (30) имеем

$$\alpha = K \cdot [B][H^+][NO_3^-] \cdot \frac{f_{\pm}^2 \cdot f_{B \cdot HNO_3}}{f_{B \cdot 2HNO_3}} \quad (31)$$

Однако принимаемое обычно условие постоянства f_i противоречит многочисленным работам по изучению состояния солей алкиламмония в

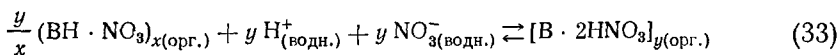
малополярных растворителях. Методами криоскопии^{51, 53, 56}, электропроводности^{64, 65}, диэлектрической⁷²⁻⁷⁴, светорассеяния^{57, 58, 71}, вискозиметрии^{54, 65, 70} и др. надежно установлен факт довольно сильной ассоциации в таких системах (особенно если учесть поправки на влияние разницы в размерах частиц растворителя и экстрагента для величин, найденных путем криоскопии и подобных методов). О более сложном характере равновесий при экстракции галогеноводородных кислот из водных растворов в виде солей триалкиламмония по сравнению с простейшей реакцией



говорит отклонение зависимости $[BH\Gamma]_{(орг.)} = f([B] \cdot a_{H\Gamma(водн.)})$ от прямолинейной при довольно низких концентрациях $[BH \cdot \Gamma]_{(орг.)} \approx 10^{-3} M$, когда нет оснований предполагать заметные изменения f_B и $f_{BH \cdot \Gamma}$, вызванные иными причинами кроме ассоциации^{60, 61}. И, наконец, если не учитывать ассоциацию соли алкиламмония, трудно объяснить сравнительно небольшую емкость экстрагента¹²⁴, далеко не соответствующую ожидаемой на основании стехиометрии реакций (32) и (30).

2. Упрощенный учет ассоциации реагентов

Попытка объяснить противоречие между результатами криоскопического изучения системы триоктиламин — азотная кислота — вода и постоянством величины константы равновесия, рассчитанной для реакции (30) без учета ассоциации экстрагента, сделана в работе Фомина и Потаповой. Авторы предполагают⁵², что уравнение реакции можно записать в общем виде



и константу равновесия выразить следующим образом

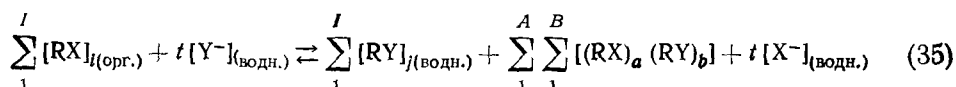
$$K'' = K' \cdot \frac{x^{y/x}}{y} \cdot \frac{1}{[HNO_3]^{2y-2}_{(водн.)} [BH \cdot NO_3]^{y/x-1}_{x(орг.)}} \quad (34)$$

где K' — константа равновесия реакции (30). Затем делается предположение, что с ростом концентрации кислоты в водной фазе член $[HNO_3]^{2y-2}_{(водн.)}$ будет увеличиваться, а член $[BH \cdot NO_3]^{y/x-1}_{x(орг.)}$ при $x < y$ будет убывать, и это приводит к практически постоянному значению K' , получаемому на опыте. Главный недостаток этого, чисто качественного, соображения состоит в том, что не существует серьезных оснований считать коэффициенты x и y постоянными. Они, очевидно, должны меняться при изменении концентрации кислоты и амина. В этом случае значения K' и K'' тоже были бы некоторыми функциями от концентраций реагентов.

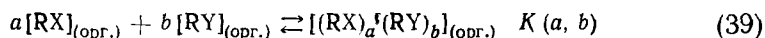
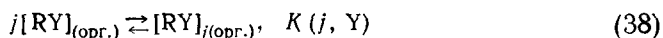
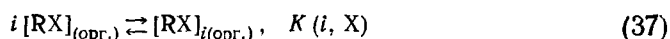
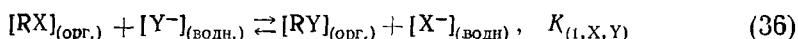
В работах Шмидта с сотр.¹²⁵ предполагается объяснение, основанное на гипотезе Венселоу¹²⁶, по которой активность отдельных групп ассоциата равна их доле от всех функциональных групп ассоциата, однако при записи основных уравнений следует учесть коэффициенты активности самих ассоциатов, что не принято во внимание авторами работы. Вызывает возражение и вывод о неизменности степени ассоциации соли алкиламмония при присоединении ее к солям металлов⁶⁹. Это противоречит статистическим соображениям, особенно в случае высокого координационного числа комплексобразователя. Шмидт и сотрудники определяют среднюю степень ассоциации экстрагента r криоскопическим пу-

тем, что дает несколько заниженные результаты⁸⁹ и, кроме того, не рассматривают подробно важный вопрос о множественности равновесий, хотя авторы и отмечают постоянство наклона концентрационной кривой при изменении среднего значения r .

Интересна в этом отношении работа Скибона⁴⁸. Автор рассматривает распределение однозарядного аниона Y^- или однозарядного комплексного аниона MX_{n+1}^- между раствором электролита CX и органическим раствором соответствующей соли алкиламмония RX . Предлагается схема взаимодействий.



учитывающая ассоциацию экстрагента и экстрагируемого комплекса. При этом учитываются следующие равновесия



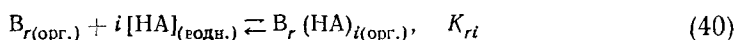
Получено выражение, связывающее коэффициент распределения аниона Y^- с концентрацией экстрагента. Причем авторы статьи, экстраполируя к нулевой концентрации экстрагента значение коэффициента распределения (используются некоторые вспомогательные функции, а не сами коэффициенты распределения, что не меняет сути рассуждений), находят значение константы $K_{(i, X, Y)}$, а отклонения от линейной зависимости $\lg \alpha = \varphi(\lg[RX])$ рассматриваются как следствие ассоциации в органической фазе. Хотя авторы истолковывают экспериментальные зависимости^{48, 68} образованием только одного комплекса, предлагаемые ими уравнения справедливы и при наличии в растворе множества комплексов различного состава. Поскольку раствор принимается идеальным ассоциированным и коэффициенты активности в органической фазе приравниваются единице, модель не может быть справедливой в широкой области концентраций и остается по существу полуэмпирической.

Аналогичный подход развивается в работах Хегфельдта и Фредлунда^{66, 127}. В этих работах в приближении идеального ассоциированного раствора рассмотрена совокупность реакций ассоциированной соли алкиламмония с комплексным металлсодержащим анионом, ведущим к образованию непрерывного ряда экстрагируемых комплексов различной сложности. По данным двухфазного потенциометрического титрования подбирается состав одного или нескольких комплексов, позволяющий удовлетворительно описать ход экспериментальных зависимостей. Такой подход, как показано в работе¹⁶, приводит к «открытию» несуществующих комплексов или к постулированию отсутствия некоторых комплексов, когда в действительности они образуются.

3. Последовательный учет ассоциации реагентов и экстракционных комплексов при описании экстракции аминами

Еще одна попытка объяснения известных экспериментальных зависимостей экстракции кислот и ионов металлов солями алкиламмония с учетом ассоциации в органической фазе предпринята в работе⁵⁵.

Учитывая все взаимодействия вида



где B_r — r -мер исходной соли алкиламмония, HA — одноосновная кислота, K_{ri} — термодинамическая константа равновесия реакции (40). Если каждый ассоциат B_r имеет r энергетически эквивалентных активных центров, способных присоединить молекулу кислоты HA , справедливо соотношение

$$K_{ri} = \beta^i W_{ri} \quad (41)$$

где β — константа равновесия реакции присоединения молекулы HA к заданному реакционному центру и W_{ri} — статистический фактор. Теперь можно найти концентрацию каждого сольвата с помощью закона действия масс

$$[B_r(\text{HA})_i] = (\beta a)^i W_{ri} [B_r] \cdot \frac{f_r}{f_{ri}} \quad (42)$$

где a — активность HA в водной фазе, f_r и f_{ri} — коэффициенты активности B_r и $B_r[\text{AN}]_i$. Учитывая, что

$$W_{ri} = \frac{r!}{\sigma_r (r-i)! i!} \quad (43)$$

где σ_r — коэффициент симметрии, легко найти концентрацию кислоты, C_H , и концентрацию соли амина, C_B , в органической фазе

$$C_H = [\text{HA}] + \sum_{i=1}^r \sum_{r=1}^R (\beta a)^i [B_r] \cdot \frac{f_r}{f_{ri}} \cdot \frac{r!}{G_r (r-i)! (i-1)!} \quad (44)$$

$$C_B = \sum_{r=1}^R r [B_r] + \sum_{i=1}^r \sum_{r=1}^R (\beta a)^i [B_r] \cdot \frac{f_r}{f_{ri}} \cdot \frac{r! r}{\sigma_r (r-i)! i!} \quad (45)$$

В отличие от перечисленных выше работ в данной модели органическая фаза не рассматривается как идеальный ассоциированный раствор. С помощью теории ассоциативных равновесий в указанной работе найдено значение функции

$$\ln \frac{f_r}{f_{ri}} = i R_B \frac{2-z}{2} \left\{ \ln \frac{q_s \sum_D r_D C_D}{r_s \sum_D q_D C_D} + \frac{2}{kT} [\omega_{as} (v_a^2 + v_n v_a - v_a) + \right. \\ \left. + \omega_{ns} (v_n^2 + v_n v_a - 2v_n - v_a) - \omega_{an} (v_n v_a - v_a)] \right\} = i \psi(C_H, C_B) \quad (46)$$

где R_B — число узлов квази-решетки, которое занимает одна молекула B , z — координационное число квази-решетки, D — обобщенный символ частицы (молекулы растворителя, ассоциата, сольвата и т. д.), qz — число ближайших соседей частицы D , C_D — молярная концентрация частиц сорта D в смеси, r_D — число узлов, занимаемое соответствующей частицей, a , n , s — классы контактных участков (алкильных групп, анионов кислоты, молекул растворителя), v_i — доля контактных участков класса i в растворе, ω_{ij} — энергия взаимообмена по Гуггенгейму. Численная оценка величины $\psi(C_H, C_B)$ возможна для конкретных систем. После

проведения суммирования в выражениях (44) и (45) получается следующая формула

$$\beta = \frac{C_H}{(C_B - C_H) a} e^{-\psi}. \quad (47)$$

Если учесть, что множитель $e^{-\psi}$ при небольших C_H близок к единице¹¹⁹, то уравнение (45) можно формально считать законом действия масс для реакции (32), поскольку C_H можно толковать как равновесную концентрацию экстрагента $[B]$, а $(C_B - C_H)$ — как равновесную концентрацию неполимеризованной соли алкиламмония. Из вышеизложенного ясно, что реакция (30) совсем не отражает всей сложности взаимодействий в системе, хотя простые уравнения типа (47) и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

* * *

В представленном обзоре показана исключительная сложность экстракционных систем, включающих ассоциированные реагенты. Авторы пытались подчеркнуть противоречивость данных, полученных различными методами, об одних и тех же системах и показать, что эта противоречивость обусловлена, в основном, грубостью модели раствора, которая кладется в основу количественной интерпретации результатов измерений макроскопических величин с точки зрения взаимодействия молекул. Вообще следует сказать, что строгое истолкование коллигативных свойств систем с позиций установления состава и устойчивости сложных молекулярных комплексов требует применения и строгой теории жидкого состояния. Однако в настоящее время единственные варианты теории растворов, которые могут быть доведены до числа, есть модельные молекулярно-статистические теории. Из-за того, что более строгие варианты теории вообще не разработаны и не применялись для описания свойств ассоциированных растворов (не говоря уже об экстракционных системах), и в силу личных пристрастий авторы пытались продемонстрировать определенную плодотворность применения обобщенной теории ассоциативных равновесий¹⁰⁰ для понимания особенностей экстракционных систем с ассоциированными реагентами. Эту позицию легко понять, если иметь в виду, что применявшиеся ранее модели растворов [идеальный раствор, регулярный раствор (модель Гильдебранда), атермический раствор, идеальный ассоциированный раствор, атермический ассоциированный раствор] легко описываются основными уравнениями обобщенной теории ассоциативных равновесий при довольно грубых специальных допущениях о свойствах частиц системы.

Так, например, общее выражение для химического потенциала (9)

1) при отсутствии специфических связей ($N_i = \sum_{D(i)} N_{D(i)}$, $D(i) \equiv i$, $N_i^0 = N_i$), при $r_D = 1$ и $u_{ev} = 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ описывает химический потенциал компонента в *идеальном растворе*;

2) при отсутствии специфических связей, при $r_D = 1$ и при $u_{ev} \neq 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ равносильно, как нетрудно показать, значению μ_D в *регулярном растворе*;

3) при отсутствии специфических связей, при $r_D \neq 1$ и $u_{ev} = 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ совпадает со значением для *атермического раствора*;

4) при наличии специфических связей, $r_D = 1$ и $u_{ev} = 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ описывает *идеальный ассоциированный раствор*;

5) при наличии специфических связей, $r_D > 1$ и $u_{ev} = 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ соответствует *априорному ассоциированному раствору*;

6) при наличии специфических связей, $r_D > 1$ и $u_{ev} \neq 1/2(u_{ee} + u_{vv})$ соответствует модели *неаприорного ассоциированного раствора*.

Исследование экстракционных систем с ассоциированными реагентами быстро расширяется, как расширяется и практическое значение этих систем. В этой области исследователя ждет много неожиданностей и трудностей, преодоление которых должно быть связано с широким использованием современных достижений статистической теории растворов и с расширением диапазона методов исследования (диэлектриметрия, релеевское рассеяние света, резонансная спектроскопия, диффузия, динамо-оптический метод, измерение скоростей ультразвука и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Е. Черкашин, О. А. Приб. Наук. зап. Львівск. ун-ту, **34**, 91 (1955).
2. I. Prigogine, V. Mathot, A. Desmyter, Bull. Soc. Chem. Belg., **58**, 547 (1949).
3. I. Prigogine, A. Desmyter, Trans. Faraday Soc., **47**, 1137 (1951).
4. R. Mecke, Ztschr. Elektrochem., **52**, 269 (1948).
5. J. Biaais, J. Dos Santos, S. Lemanceau, J. Chem. phys. et phys.-chem. biol., **67**, 806 (1970).
6. W. C. Coburn, E. Grunwald, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1318 (1958).
7. B. Dacre, G. S. Benson, Canad. J. Chem., **41**, 278 (1963).
8. J. E. A. Otterstedt, R. W. Misser, Trans. Faraday Soc., **58**, 879 (1962).
9. G. Scatchard, S. E. Wood, J. M. Mochel, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1960 (1946).
10. M. D. Cogeshall, E. L. Saier, Там же, **73**, 5414 (1951).
11. W. Dannhauser, L. W. Bahe, J. Phys. Chem., **40**, 3058 (1964).
12. D. A. Jblitson, L. E. Moore, J. Chem. Soc., **B1**, 76 (1967).
13. E. N. Lassetre, R. G. Dickinson, J. Am. Chem. Soc., **61**, 54 (1939).
14. А. И. Езриелев, ТЭХ, **5**, 52 (1969).
15. В. Ф. Борбат, Э. Н. Меркин, М. Д. Ивановский, Коллоидн. ж., **30**, 10 (1968).
16. Е. В. Комаров, Сб. Химия и термодинамика растворов, ЛГУ, **2**, 84 (1968).
17. А. А. Чайхорский, Б. П. Никольский, Б. А. Михайлов, Радиохимия, **7**, 573 (1965).
18. R. E. Bolland, C. H. Park, Spectrochim. acta, **A26**, 399 (1970).
19. H. Buchowski, J. Phys. Chem., **73**, 3520 (1969).
20. J. Liszi, Acta chem. Acad. Scient. Hung., **63**, 293 (1969).
21. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem., **16**, 246 (1961).
22. A. L. Myers, W. J. McDowell, C. F. Coleman, Там же, **26**, 2005 (1964).
23. C. F. Baes, R. A. Zingaro, C. F. Coleman, J. Phys. Chem., **62**, 129 (1958).
24. J. R. Ferraro, G. W. Mason, D. F. Peppard, J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 285 (1961).
25. J. R. Ferraro, D. F. Peppard, Nucl. Sci. Eng., **16**, 389 (1963).
26. J. R. Ferraro, D. F. Peppard, G. W. Mason, J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 2055 (1965).
27. G. S. Rao, G. W. Mason, D. F. Peppard, Там же, **28**, 887 (1966).
28. L. Winand, Ph. Dreze, Bull. Soc. Chim. belg., **71**, 410 (1961).
29. D. F. Peppard, G. W. Mason, Nucl. Sci. Eng., **16**, 381 (1963).
30. D. Dyrssen, S. Ekberg, D. H. Liem, Acta Chem. Scand., **18**, 135 (1964).
31. D. F. Peppard, G. W. Mason, W. J. Driscoll, J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, 276 (1958).
32. H. T. Baker, C. F. Baes, Там же, **24**, 1277 (1962).
33. G. W. Mason, D. F. Peppard, Nucl. Sci. Eng., **17**, 247 (1964).
34. C. J. Hardy, Там же, **16**, 401 (1963).
35. C. J. Hardy, D. Scargill, J. Inorg. Nucl. Chem., **11**, 128 (1959).
36. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, М. Ф. Пушленков, Радиохимия, **12**, 455 (1970).
37. C. F. Baes, J. Inorg. Nucl. Chem., **24**, 707 (1962).
38. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, Там же, **7**, 231 (1958).
39. W. H. Baldwin, C. E. Higgins, Там же, **17**, 334 (1961).
40. D. F. Peppard, J. R. Ferraro, G. W. Mason, Там же, **4**, 371 (1957).

41. J. R. Ferraro, D. F. Peppard, J. Phys. Chem., **67**, 2639 (1963).
42. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, Радиохимия, **12**, 297 (1970).
43. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, Там же, **12**, 291 (1970).
44. Z. Kolářik, J. Heina, H. Pankova, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**, 2795 (1968).
45. И. П. Алимарин, И. М. Гибало, Н. А. Иванов, Радиохимия, **11**, 515 (1969).
46. G. Scibona, S. Basol, P. Danesi, J. Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1441 (1966).
47. В. М. Вдовенко, Б. Я. Галкин, А. А. Чайхорский, Радиохимия, **3**, 443 (1961).
48. G. Scibona, J. Phys. Chem., **70**, 1365 (1966).
49. Г. С. Денисов, Х. П. Оя, Е. В. Рыльцев, ТЭХ, **5**, 254 (1969).
50. С. Н. Иванова, Л. М. Гиндин, Л. Я. Миронова, Ж. неорг. химии, **12**, 1638 (1967).
51. В. В. Фомин, П. А. Загорец, А. Ф. Моргунов, Там же, **4**, 700 (1959).
52. В. В. Фомин, В. Т. Потапова, Там же, **8**, 990 (1963).
53. C. H. Keith, C. A. Kraus, Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 598 (1953).
54. M. Mrnka, J. Celeda, Chem. průmysl., **15**, 265 (1965).
55. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, Радиохимия, **12**, 302 (1970).
56. Г. А. Ягодин, А. М. Чекарчев, Сб. Экстракция, М., 1962, 2, стр. 141.
57. K. A. Allen, J. Phys. Chem., **60**, 239 (1956).
58. K. A. Allen, Там же, **62**, 1119 (1958).
59. J. Versteegen, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1589 (1964).
60. J. J. Bucher, R. M. Diamond, J. Phys. Chem., **69**, 1565 (1965).
61. W. Müller, R. M. Diamond, Там же, **70**, 3469 (1966).
62. P. R. Danesi, M. Magini, G. Scibona, Там же, **72**, 3437 (1968).
63. J. Versteegen, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1085 (1964).
64. M. Good, S. Sriwastava, Там же, **27**, 2429 (1965).
65. J. Versteegen, T. Ketelaar, Trans. Faraday Soc., **57**, 1527 (1961).
66. E. Högfeldt, F. Fredlund, Acta Chem. Scand., **18**, 543 (1964).
67. A. S. Kertes, J. Habonsha, Elhanan, J. Inorg. Nucl. Chem., **25**, 1531 (1969).
68. P. J. Lloyd, E. A. Mason, J. Phys. Chem., **68**, 3120 (1964).
69. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, В. Н. Шестериков, Ж. неорг. химии, **11**, 2780 (1966).
70. M. Mrnka, J. Celeda, Chem. průmysl., **15**, 582 (1965).
71. R. W. Catrall, B. O. West, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1145 (1967).
72. K. Bauge, J. W. Smith, J. Chem. Soc., **1964**, 4246.
73. M. Davies, G. Williams, Trans. Faraday Soc., **56**, 1619 (1960).
74. K. H. Stern, E. A. Richardson, J. Phys. Chem., **64**, 1901 (1960).
75. Ю. Г. Фролов, Г. В. Макаров, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **54**, 61 (1967).
76. Г. С. Денисов, Е. В. Рыльцев, Д. Н. Суглобов, ДАН, **164**, 1093 (1965).
77. В. М. Бобрик, ЖФХ, **40**, 2255 (1966).
78. A. S. Wilson, N. A. Wogman, J. Phys. Chem., **66**, 1552 (1962).
79. P. Huyskens, P. Cracco, Bull. soc. chim. belg., **69**, № 7—8 (1960).
80. C. Deptula, S. Minz, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 229 (1967).
81. N. N. Siskova, Z. Kolářik, Там же, **32**, 637 (1970).
82. A. S. Kertes, O. Levy, G. Markovits, J. Phys. Chem., **74**, 3568 (1970).
83. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963.
84. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.
85. R. M. Badger, S. H. Bauer, J. Chem. Phys., **5**, 605 (1937).
86. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.
87. H. Kempter, R. Mescke, Naturwiss., **27**, 583 (1939).
88. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, Конференция по химии экстракции, Москва, 23—26. IV. 1969. Тезисы доклада.
89. Е. В. Комаров, В. Н. Комаров, III Симпозиум по физико-химическому анализу, Рига, IV, 1969. Тезисы доклада.
90. R. Naase, Disc Faraday Soc., **15**, 271 (1953).
91. П. Г. Крутиков, А. С. Соловкин, Ж. неорг. химии, **15**, 1610 (1970).
92. R. H. Fowler, G. S. Rushbrooke, Trans. Faraday Soc., **33**, 1272 (1937).
93. A. R. Miller, The theory of solution of high polymers, Oxford, 1949.
94. E. A. Guggenheim, Mixtures, Oxford, 1952.
95. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Solubility of non-electrolytes. N. Y., 1949.
96. H. Freiser, Anal. Chem., **41**, 1354 (1969).
97. K. H. Meyer, A. v. d. Wyk, Helv. chim. acta, **27**, 845 (1944).
98. K. H. Meyer, E. Wolff, C. H. Boissonnas, Там же, **23**, 430 (1940).
99. J. A. Barker, J. Chem. Phys., **20**, 1526 (1952).
100. Е. В. Комаров, Радиохимия, **12**, 306 (1970).
101. П. А. Загорец, А. В. Очкин, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, **58**, 48 (1968); ТЭХ, **5**, 489 (1969).

102. J. E. Mayer, W. G. McMillan, J. Chem. Phys., **13**, 276 (1945).
103. А. В. Сторонкин, Термодинамика гетерогенных систем, Изд. ЛГУ, 1967.
104. В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, Атомиздат, М., 1960.
105. D. C. Madigan, J. Appl. Chem. (London), **9**, 252 (1959).
106. А. В. Гордиевский, В. А. Москинов, Фам Зуй-динь, Ж. неорг. химии, **9**, 1002 (1964).
107. E. Hesford, H. A. C. McKay, Trans. Faraday Soc., **54**, 573 (1958).
108. E. Glueckauf, Ind. Chem. Belge, **23**, 1215 (1958).
109. E. L. Zebroski, H. W. Alter, F. R. Neumann, J. Am. Chem. Soc., **73**, 5646 (1951).
110. J. C. Sullivan, J. C. Hindman, Там же, **76**, 5931 (1954).
111. М. Ф. Пушленков, О. Н. Шувалов, Радиохимия, **5**, 536 (1963).
112. E. L. King, W. H. Reas, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1804 (1951).
113. K. Schwabe, K. Wiesener, Ztschr. Elektrochem., **66**, 39 (1962).
114. Б. Н. Ласкорин, В. С. Ульянов, Р. П. Свиридов, Сб. Экстракция, **1**, 171, М., 1962.
115. В. А. Михайлов, В. Б. Шевченко, В. А. Колганов, Ж. неорг. химии, **3**, 1959 (1958).
116. M. Golinski, Przem. chem., **46**, 730 (1967).
117. D. F. Peppard, G. W. Mason, R. Sironen, J. Inorg. Nucl. Chem., **10**, 117 (1959).
118. Y. Marcus, Pure Appl. Chem., **20**, 85 (1969).
119. J. A. Barker, F. Smith, J. Chem. Phys., **22**, 375 (1954).
120. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Ненарокомов, Ж. неорг. химии, **5**, 1852 (1960).
121. Э. А. Межов, А. А. Пушкин, В. С. Шмидт, Там же, **7**, 932 (1962).
122. О. И. Захаров-Нарциссов, А. В. Очкин, Там же, **6**, 1936 (1961).
123. Ch. Boirie, Bull. soc. chim. France, **1958**, 1088.
124. A. S. Wilson, II Int. Conf. Peac. Uses At. En. Geneva, **1958**, P-544.
125. В. С. Шмидт, Экстракция аминами, Атомиздат, М., 1970.
126. A. Vanselow, Soil. Sci., **33**, 95 (1932).
127. E. Högföldt, E. Fredlund, Trans. Roy. Inst. Technol. Stockholm, **1964**, № 226.

Ленинградский гос. университет
им. А. А. Жданова
каф. физической химии