

УДК 542.61; 547.279; 665.6

ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИИ СУЛЬФОКСИДАМИ

Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, А. М. Розен

Рассмотрено современное состояние химии экстракционных равновесий сульфоксидов разнообразного строения: алифатических, циклических, а также смесей нефтяного происхождения. Приведены данные по экстракции сульфоксидами неорганических и органических кислот и солей металлов из водных растворов. Проведено сравнение экстракционных свойств нейтральных фосфорорганических соединений с сульфоксидами и показана перспективность использования циклических сульфоксидов, и особенно нефтяных, в жидкостной экстракции. Обсужден механизм экстракции и зависимость экстракционных свойств от строения молекул сульфоксида.

Библиография — 153 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2233
II. Место сульфоксидов в ряду экстрагентов	2234
III. Экстракция воды и неорганических кислот	2240
IV. Экстракция органических кислот	2242
V. Экстракция металлов	2244

I. ВВЕДЕНИЕ

Экстракционные методы извлечения металлов, успешно применяемые в ядерно-химической технологии, в настоящее время начали широко внедряться в промышленность редких и цветных металлов. В связи с распространением экстракционных методов концентрирования и разделения элементов химия экстракции изучается весьма интенсивно. Разнообразие подходов и методов исследования, большой размах работ в области химии экстракционных равновесий обеспечили решение многих проблем экстракции. Найдены способы экстракции практически всех элементов.

Однако ассортимент применяемых в промышленности экстрагентов металлов до сих пор узок (в основном трибутилфосфат, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, амины) и недостаточен для обеспечения технологических процессов гидрометаллургии редких и цветных металлов. Следует отметить, что в технологии цветных и некоторых редких металлов стоимость экстрагента является весьма существенным фактором его применения.

В этой связи весьма актуальным представляется поиск и исследование новых экстрагентов, обладающих высокой экстракционной способностью, селективностью, химической стойкостью и одновременно сравнительно дешевых, пригодных для крупнотоннажных производств. Кроме того, существует острая проблема поиска экстрагентов для извлечения различных органических веществ типа карбоновых кислот, сульфокислот и фенолов из промышленных растворов и сточных вод.

К числу перспективных экстрагентов следует отнести сульфоксиды, как индивидуальные, так и нефтяного происхождения¹ (НСО). Ресурсы для производства сульфоксидов нефтяного происхождения практически не ограничены. Из одной лишь фракции дизельного топлива арланской нефти Башкирии (или западно-сургутской нефти Западной Сибири) можно получать десятки тысяч тонн НСО в год при незначительной их

стоимости (400—600 руб. за тонну²). Возможно поэтому в последние годы интерес к сульфоксидам как экстрагентам солей металлов и кислот значительно возрос как у отечественных, так и у зарубежных ученых. Количество работ по изучению экстракционных свойств сульфоксидов из года в год увеличивается. Значительно больше стало работ и по химии комплексных соединений сульфоксидов с неорганическими и органическими соединениями.

Цель настоящей работы — систематизация литературных и собственных данных по экстракционным равновесиям сульфоксидов с солями металлов и кислотами. Рассматриваются свойства индивидуальных сульфоксидов различного строения (алифатические, ароматические, циклические, с разным размером цикла и др.), а также сульфоксиды нефтяного происхождения.

II. МЕСТО СУЛЬФОКСИДОВ В РЯДУ ЭКСТРАГЕНТОВ

Сульфоксиды представляют собой органические окиси, имеющие функциональную группу $S=O$. Для молекул сульфоксида вероятна квазитетраэдрическая конфигурация, в которой одна из орбиталей тетраэдра представлена неподеленной парой электронов атома серы. Строение молекул сульфоксидов хорошо согласуется с химическими свойствами и с отнесением частот колебаний $S=O$ -связи в ИК- и КР-спектрах. Между атомами серы и кислорода, помимо σ -связи, очевидно, существует взаимодействие $3d$ -орбитали серы и $2p$ -орбитали кислорода ($2p-3d$ -гибридизация)^{3, 4}. В обзоре⁵ рассмотрена природа $S=O$ -связей и сделан вывод о двойной $S=O$ -связи со смещением электронного облака в сторону атома кислорода. Работы последних лет также подтверждают вывод о $S=O$ -связи как $\sigma + \pi$ -связи^{6, 7}.

Взаимодействие сульфоксидной группы с углеводородными заместителями у атома серы носит индукционный и электроноакцепторный характер и не является сопряжением, например, для ароматических и ненасыщенных радикалов^{8, 9}. Можно признать, что в $C-S$ -связи атом серы способен выступать в роли донора электронов (взаимодействие неподеленной пары электронов серы с π -орбиталями углеводородного радикала), а также как акцептор электронов (взаимодействие d -орбитали серы с π -электронами углеводородного радикала). Внутримолекулярные взаимодействия в молекулах сульфоксидов и характер $S=O$ -связи и определяя свойства этих соединений в реакциях комплексообразования и в экстракции. В табл. 1 представлены сульфоксиды, для которых известны литературные данные по комплексообразованию и экстракции.

Нефтяные сульфоксиды (HCO), по данным структурно-группового анализа нефтяных сульфидов¹⁰, представляют собой смесь моно-, би- и тритиацикланов, в основном насыщенных структур. Для получения малорастворимых в воде (и поэтому пригодных для экстракции) HCO используют концентраты нефтяных сульфидов или прямогонные фракции высокосернистых нефтей, выкипающие в интервале $260-360^\circ C$ ². Окисление нефтяных сульфидов проводят перекисью водорода^{11, 12}. Концентрат нефтяных сульфидов можно получить различными способами¹³, но предпочтительнее экстракцией серной кислотой¹⁴.

Установлено, что при окислении нефтяных сульфидов до сульфоксидов структура окисляемых молекул практически не изменяется, и поэтому структурно-групповой анализ HCO аналогичен структурно-групповому анализу нефтяных сульфидов.

На рис. 1 представлен состав наиболее изученного сульфидного концентрата арланской нефти ($190-360^\circ C$)¹⁰. Как видно из рис. 1, в смеси

ТАБЛИЦА 1

Характеристики наиболее изученных сульфоксидов в реакциях комплексообразования и экстракции *

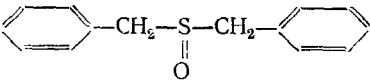
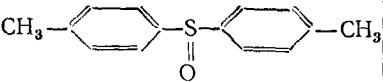
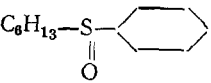
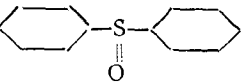
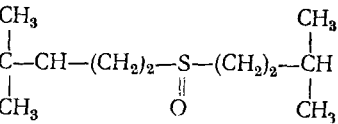
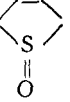
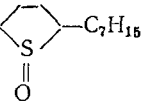
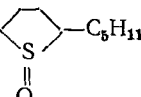
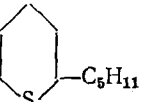
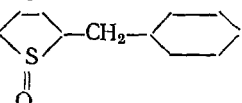
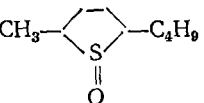
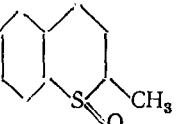
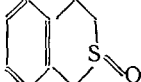
Сульфоксид	Обозначение	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	n_D^{20}	Концентрация сульфоксидной серы, масс %	Ссылка на литературу
Диметилсульфоксид	ДМСО	$CH_3-S(=O)-CH_3$	—	1,4780	—	20, 22
Дибутилсульфоксид	ДБСО	$C_4H_9-S(=O)-C_4H_9$	35	—	—	49, 153
Диамилсульфоксид	ДАСО	$C_5H_{11}-S(=O)-C_5H_{11}$	51	—	16,1	36
Дигексилсульфоксид	ДГСО	$C_6H_{13}-S(=O)-C_6H_{13}$	60	—	14,7	43, 51
Диоктилсульфоксид	ДОСО	$C_8H_{17}-S(=O)-C_8H_{17}$	71	—	—	33, 34
Этилдодецилсульфоксид	ЭДОСО	$C_2H_5-S(=O)-C_{12}H_{25}$	—	—	—	34
Дифенилсульфоксид	ДФСО	$C_6H_5-S(=O)-C_6H_5$	70	—	15,8	51, 114
Дибензилсульфоксид	ДБНСО		133	—	—	114
Ди- <i>p</i> -толилсульфоксид	ДПТСО		93	—	—	113
Фенилгексилсульфоксид	ФГСО	$C_6H_5-S(=O)-C_6H_{13}$	30	—	15,0	51
Гексилциклогексилсульфоксид	ГЦГСО		48	—	14,7	51
Дициклогексилсульфоксид	ДЦГСО		83	—	14,8	51
Диизоамилсульфоксид	ДИАСО		40	—	16,3	134
Сульфоксид тиофана	ТСО		—	1,5195	—	52, 153
Сульфоксид 2-гептилтиофана	ГТСО		—	1,4820	15,1	36

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Сульфоксид	Обозначение	Формула	$t_{пл}, ^\circ C$	n_D^{20}	Концентрация сульфоксидной серы, масс. %	Ссылка на литературу
Сульфоксид 2-амилтиофана	АТСО		—	—	—	42
Сульфоксид 2-амилтиаццелогексана	АТЦГСО		—	1,4962	16,0	51
Сульфоксид 2-гексагидробензилтиофана	ГГБТСО		—	1,5204	15,3	36
Сульфоксид 2-бутил-5-метилтиофана	БМТСО		—	1,4885	17,8	105
Сульфоксид 2-метил-5,6-циклогексантиаццелогексана	МЦТЦСО		44	—	16,4	36
Сульфоксид 2-тиатетралина	ТТСО		77	—	18,2	36

* Температура плавления, молекулярная рефракция и другие физико-химические константы сульфоксидов, встречающиеся в литературе, у разных авторов отличаются. По-видимому, необходимо приводить для более полной характеристики чистоты продукта, концентрацию сульфоксидной серы, определяемую потенциометрическим титрованием^{15,2}.

преобладают моно- и битиацкланы. Состав нефтяных сульфидов для керосино-газойлевых фракций западно-сургутской¹⁵ и ромашкинской нефти¹⁶ подобен составу сульфидов арланской нефти. По-видимому, структурно-групповые составы сульфидов, содержащихся в керосино-газойлевых фракциях нефтей, приуроченных к песчаникам девона, карбона и нижнего мела, близки¹⁷.

Из данных о структурно-групповом составе нефтяных сульфидов следует, что экстракционные свойства НСО можно сравнить со свойствами индивидуальных циклических сульфоксидов, которые служат моделью для НСО.

Соли металлов и кислоты в водном растворе обычно диссоциированы и прочно гидратированы. Поэтому для перевода их в органическую фазу с высоким коэффициентом распределения при экстракции необходим реагент с сильной способностью к комплексообразованию, достаточной для преодоления связи экстрагируемых соединений с водой. Отсюда понятно, что химия экстракционных равновесий тесно связана с химией комплексообразования.

О возможности комплексообразования сульфоксидов с солями металлов и кислотами известно давно. Так, в 1907 г. изучалось взаимодействие хлорного железа с сульфоксидом и был выделен комплекс¹⁸ состава 1 : 1.

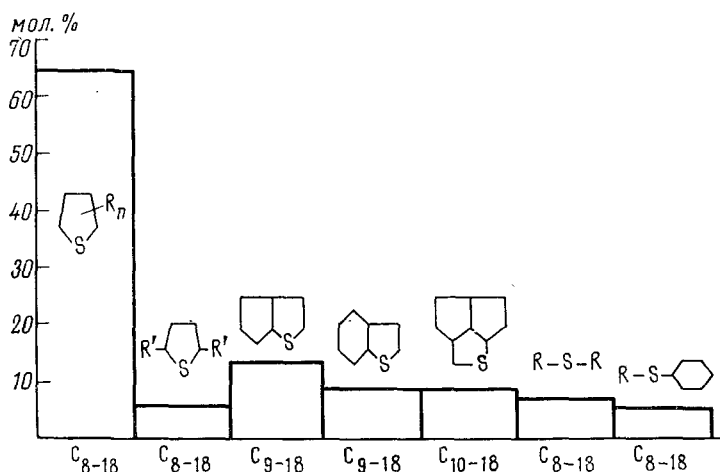


Рис. 1. Относительное содержание отдельных структурных групп сульфидов и число углеродных атомов в молекулах концентрата сульфидов (190–360°С) арланской нефти

В 1916 г. обнаружено взаимодействие сульфоксидов с газообразным хлористым водородом¹⁹; в работе²⁰ исследуется протонизация ДМСО в сернокислой среде и оценивается его основность, в работе²¹ получены комплексы сульфоксидов с хлорной кислотой. Комплексообразование сульфоксидов в водных и спиртовых средах интенсивно изучалось на примере ДМСО^{22–27} в начале 60-х годов. К этому же времени относятся и первые сообщения о возможности использования сульфоксидов в качестве экстрагентов.

Николаев с сотр. сформулировали общие требования, которым должны удовлетворять применяемые экстрагенты, и отметили необходимость изучения класса экстрагентов R_nEO ; среди них указаны были и сульфоксиды^{28, 29}. Предположение о возможности применения сульфоксидов в качестве экстрагентов сделали также Коттон и Френсис³⁰ при изучении лигандных свойств ДМСО.

Первые работы по изучению экстракционных свойств сульфоксидов выполнены Корпаком^{31–34}, но количественной интерпретации экстракционных равновесий сульфоксидов с солями металлов и кислотами им сделано не было. Описание механизма экстракции сульфоксидом дано в работах Николаева, Михайлова, Торгова^{35–37}. Количественные характеристики экстракции получены в работах^{38–40} авторов настоящего сообщения, причем впервые исследованы экстракционные свойства циклических сульфоксидов и показано, что именно они моделируют свойства НСО^{41, 42}. Появились также работы с количественными характеристиками механизма экстракции сульфоксидом и за рубежом^{43–45}.

Прежде чем рассматривать конкретный экспериментальный материал по химии экстракции сульфоксидом, обсудим вопрос о месте сульфоксидов в ряду кислородсодержащих экстрагентов (органических окисей) типа R_nXO . Комплексы этих соединений с солями металлов образуются, как правило, по механизму электронодонорно-акцепторного взаимодействия (ЭДА). Отличие в экстракционной способности (и реакциях комплексообразования) для соединений класса R_nXO будет определяться электронной плотностью на атоме кислорода*, а также геометрическими

* Координация металлов к кислороду SO-группы установлена по ИК-спектрам выделенных комплексов в многочисленных исследованиях. Исключение представляет палладий, который может координировать и по сере, и по кислороду^{46–48}.

ТАБЛИЦА 2

Основность некоторых экстрагентов

Экстрагент	pK	Ссылка на литературу	Экстрагент	pK	Ссылка на литературу
Диэтиловый эфир	0,98	49	Диизоамиловый эфир метил-		
Тетрагидрофуран	1,26	49	фосфоновой кислоты	2,74	51
Ацетон	1,18	49	Триметилфосфиноксид	3,49	49
Метилэтилкетон	1,18	49	Диметилсульфоксид	2,53	49
Циклогексанон	1,30	49	Дифенилсульфоксид	2,03	51
Трифенилфосфат	1,73	49	Дигексилсульфоксид	2,67	51
Трибутиловый эфир			Дициклогексилсульфоксид	2,77	51
ортофосфорной кислоты	2,56	51	Сульфоксид 2-гептилтиофана	2,74	51

параметрами молекул, которые в значительной мере обуславливают действие энтропийного вклада.

При настоящем уровне развития квантовой химии точное определение (расчет) электронной плотности в многоатомных молекулах R_nXO , где $X=P, S, N, As, Se$ и т. п., пока невозможно, и наилучшей сравнительной характеристикой донорной способности кислорода является основность экстрагента. Она характеризует свободную энергию протонизации групп

$P=O, S=O, N=O$ и т. д.⁴⁹. Корреляция основности с экстракционной способностью позволяет четко установить положение сульфоксидов в ряду органических окисей^{50, 51}. Как видно из данных табл. 2, сульфоксиды в ряду органических окисей по величине основности стоят между кетонами и фосфиноксидами; по экстракционной способности они также занимают промежуточное положение. Одной из причин повышения реакционной способности функциональной группы SO по сравнению с CO является то, что по размеру атом серы больше атома углерода ($r_c=0,77 \text{ \AA}, r_s=1,04 \text{ \AA}$); это приводит к уменьшению энергии связи с кислородом ($E \sim e^{-m}$, где $m \geq 1$) и к уменьшению силовой константы $k_s(SO)$. Корреляция основности сульфоксидов с их экстракционной способностью по отношению к уранилнитрату хорошо описывается уравнением⁵¹

$$\lg \bar{K}_U = -11,88 + 5,6 pK_s. \quad (1)$$

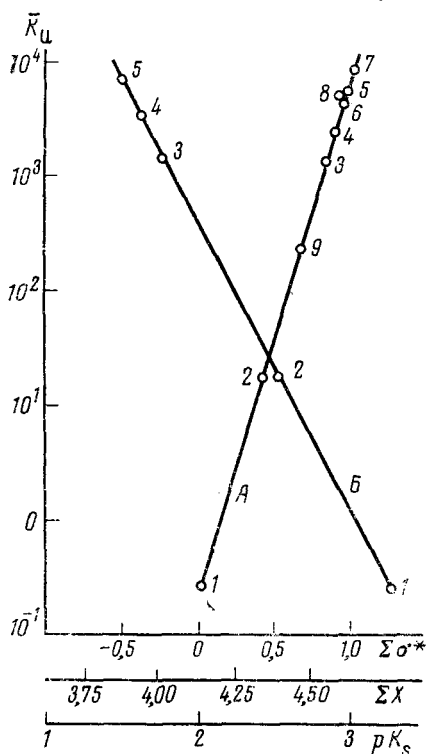


Рис. 2. Зависимости констант экстракции \bar{K}_U уранилнитрата: А — от основности (pK_s) и Б — от суммы электроотрицательностей $\Sigma\chi$ или констант Тафта $\Sigma\sigma^*$. 1 — ДФСО, 2 — ФГСО, 3 — ДГСО, 5 — ЦГСО, 6 — ГТГСО, 7 — АТГСО, 8 — ДАМФ, 9 — ТБФ

Рис. 2 дает наглядное подтверждение данного уравнения. Видно, что при переходе от диалкилсульфоксидов к циклическим основность кислорода возрастает и увеличива-

ется экстракционная способность. Значения \bar{K}_U для трибутилфосфата (ТБФ) и диизоамилового эфира метилфосфоновой кислоты (ДАМФ) удовлетворительно укладываются в общую зависимость. Диалкилсульфоксиды по экстракционной способности значительно превосходят ТБФ, но несколько уступают фосфонатам, а циклические — несколько превосходят фосфонаты. Естественно, что и по комплексообразующим свойствам циклические сульфоксиды превосходят алифатические⁵². Из сделанного сопоставления экстракционной способности алифатических сульфоксидов следует вывод, что и НСО, являющиеся смесью циклических сульфоксидов, будут по экстракционной способности превосходить алифатические сульфоксиды и ТБФ. Это положение неоднократно подтверждено экспериментальными данными^{41, 42, 53, 54}.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии строения сульфоксидов на их экстракционную способность. Как видно из рис. 2, экстракционная способность внутри класса сульфоксидов хорошо коррелирует с основностью, а для сульфоксидов с открытой цепью может, как и для других нейтральных экстрагентов⁵⁵, прогнозироваться на основе электроотрицательности (ΣX) или индукционный констант (σ^*) заместителей при атоме серы⁵¹

$$\lg \bar{K}_U = 2,34 - 2,54 \sum \sigma^* = 3,04 - 5,23 \sum (X - 2). \quad (2)$$

Из (1) и (2) следует связь между основностью сульфоксидов и электроотрицательностью заместителей:

$$pK_s = 2,54 - 0,47 \sum \sigma^* = 2,67 - 0,94 \sum (X - 2). \quad (3)$$

Аналогичная зависимость получается, если рассмотреть экстракционную способность сульфоксидов по отношению к азотной кислоте⁵⁶

$$\lg \bar{K}_N = -0,64 - 0,92 \sum \sigma^*. \quad (4)$$

У сульфоксидов, по сравнению с нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС), наблюдается более высокая чувствительность к изменению экстракционных свойств в зависимости от изменения электроотрицательности заместителя. Так, замена одного алифатического радикала ($X=2,0$) на фенильный ($X=2,54$) у НФОС снижает экстракцию урана в 17 раз, у сульфоксидов же — в 40 раз.

Другое характерное отличие сульфоксидов от НФОС заключается в том, что по ИК-спектрам сульфоксидов невозможно предсказать экстракционную способность. Частота валентных колебаний SO-группы при введении ароматических заместителей практически не меняется^{5, 57-59}, тогда как для фосфорорганических соединений частота колебаний РО-группы возрастает⁶⁰.

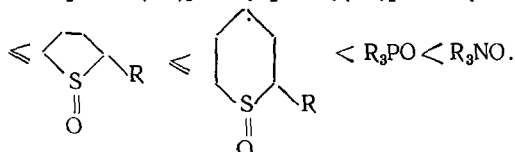
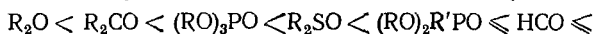
ТАБЛИЦА 3

Соединение	ν (SO), см^{-1}	Соединение	ν (PO), см^{-1}
ДМСО ($\text{CH}_3\text{—SO—CH}_3$)	1069	ТБФ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	1274
ДБНСО ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{—SO—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$)	1056	ТФО ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	1306
БФСО ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_5$)	1054	ТБФО (C_4H_9) ₃ PO	1160
ДФСО ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO—C}_6\text{H}_5$)	1052	ТФФО (C_6H_5) ₃ PO	1195

Не наблюдалось и ожидаемого понижения частот поглощения ν (SO) при переходе к циклическим сульфоксидам⁵⁹. Установлено, что повышение экстракционной способности при переходе от алифатических суль-

фоксидов к циклическим обусловлено не увеличением энергии связи образующихся комплексов, а действием энтропийного фактора⁴⁰.

На основании уже имеющихся данных можно сделать вывод, что сульфоксиды при комплексообразовании более чувствительны к геометрическим структурным особенностям молекул, нежели нейтральные фосфорорганические соединения. В заключение отметим, что сульфоксиды можно расположить в ряду нейтральных органических экстрагентов в порядке увеличения экстракционной способности следующим образом:



III. ЭКСТРАКЦИЯ ВОДЫ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

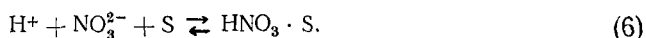
Экстракция воды. Растворимость сульфоксидов с числом углеродных атомов больше 10 в воде незначительна и составляет 0,1—4 г/л^{44, 61}. Несколько повышенной растворимостью обладают циклические сульфоксиды. Применение высаливателей при экстракции значительно снижает растворимость сульфоксидов в воде. Сильно влияет на растворимость природа разбавителя. Так, в ряду нонан — ксилол — хлороформ она снижается в 200 раз и, например, для HCO в CHCl₃ составляет 0,02 г/л. На кривых плавкости для систем дибутилсульфоксид и диизобутилсульфоксид с водой имеются аномалии, однако твердых гидратов не обнаружено⁶², что свидетельствует о слабом взаимодействии сульфоксидов с водой.

Экстракцию воды сульфоксидами можно представить образованием комплекса по уравнению



где S — сульфоксид, q — сольватное число. При высокой активности воды ($a_{H_2O} > 0,6$) образуется моносольват⁶³ ($q=1$); при $a_{H_2O} < 0,4$ — дисольват^{58, 63}. В связи с этим при уменьшении активности воды ее растворимость в сульфоксидах снижается медленнее, чем следовало бы из зависимости $[H_2O]_{орг} \sim a_{H_2O}$. Влияние разбавителя на экстракцию воды сульфоксидами аналогично наблюдаемому для ТБФ⁶⁴: в ряду нонан — бензол — хлороформ эффективная константа экстракции воды (K_{H_2O}) уменьшается. В ИК-спектрах сульфоксидов с водой не обнаружено существенного смещения частоты поглощения SO-группы, в то же время наблюдается небольшой сдвиг частоты поглощения симметричной полосы OH-группы (3640 см^{-1})⁵⁸. Все это свидетельствует о сравнительно слабом взаимодействии сульфоксида с водой.

Экстракция азотной кислоты. Повышенный интерес к экстракции азотной кислоты сульфоксидами^{33, 40} объясняется возможностью применения сульфоксидов в качестве экстрагентов редких и радиоактивных элементов из нитратных сред. Азотная кислота экстрагируется сульфоксидами по сольватному механизму в виде негидратированного моносольвата⁶⁵⁻⁷²



При увеличении углеводородного радикала диалкилсульфоксида экстракционная способность по отношению к азотной кислоте убывает⁴⁵.

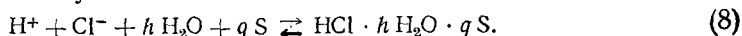
Экстракционная способность циклических сульфоксидов⁶⁵ выше, чем диалкилсульфоксидов ($K_H \sim 1$ для ГТСО и $K_H = 0,78$ для ДАСО); последние превосходят ТБФ ($K_H = 0,2$) и ДАМФ ($K_H = 0,33$). Тип разбавителя сульфоксидов оказывает существенное влияние на экстракцию азотной кислоты. При использовании в качестве разбавителей парафиновых углеводородов⁶⁶ $K_H = 1,44$, ароматических — $K_H = 1,25$, в то время как для четыреххлористого углерода и хлороформа значения K_H равны 0,70 и 0,26 соответственно⁶⁵. При экстракции из концентрированных растворов азотной кислоты наблюдается превышение концентрации кислоты в органической фазе⁶⁹ по сравнению со стехиометрическим. Прямые калориметрические измерения взаимодействия азотной кислоты с различными сульфоксидами⁷³ показывают, что энтальпия взаимодействия второй молекулы кислоты с моносольватом $\text{HNO}_3 \cdot \text{S}$ значительно меньше, чем в случае присоединения первой молекулы кислоты к сульфоксиду, и составляет ~ 9 ккал/моль. Вероятно, как и для ТБФ, вторая молекула связана с анионом кислоты, входящей в моносольват. Энтальпия комплексобразования азотной кислоты с сульфоксидами зависит от характера заместителей при атоме серы и убывает в ряду дигептилсульфоксид ($\Delta H = 30$ ккал/моль), децилбензилсульфоксид ($\Delta H = 28,7$ ккал/моль), дифенилсульфоксид ($\Delta H = 24,8$ ккал/моль).

Изменение энтропии в данном ряду не превышает 0,8 э. е. Эффективная константа экстракции азотной кислоты сульфоксидами коррелирует с энтальпией экстракции и описывается уравнением⁷³

$$\lg \bar{K}_H = -0,079 - 0,866 \Delta H_s. \quad (7)$$

В то же время константа экстракции азотной кислоты сульфоксидами практически не зависит от температуры⁶⁵, что свидетельствует об определяющем значении энтропийных факторов. Относительно большое смещение полосы поглощения SO-группы в ИК-спектре сольвата азотной кислоты с сульфоксидами в низкочастотную область ($\Delta \nu(\text{SO}) = 60 \text{ см}^{-1}$) указывает на достаточно прочную связь атома кислорода сульфоксидной группы с протоном кислоты.

Соляная кислота, в отличие от азотной, экстрагируется по гидратно-сольватному механизму⁷⁴



Сольватные числа q , определенные разными авторами^{33, 63, 75, 76}, изменяются от 1 до 3, что свидетельствует о присутствии в органической фазе моно-, ди- и трисольватов. Гидратное число h также изменяется от 3 до 1, т. е. $q + h = 4$, что хорошо согласуется с общепринятым координационным числом гидроксониевого катиона, равным 4.

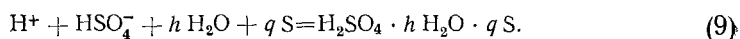
Извлечение соляной кислоты сульфоксидами становится заметным лишь при концентрации кислоты в водной фазе более 4 М; константы экстракции низки⁴⁵. При концентрации кислоты в водной фазе 6—7 М изотерма экстракции проходит через максимум (для сульфоксидов с числом углеродных атомов меньше 11), а затем резко снижается за счет быстрого повышения растворимости комплекса в водной фазе⁷⁵. Увеличение растворимости обусловлено образованием тригидрата моносольвата $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}$. При концентрации кислоты в водной фазе 10 М около 50% сульфоксидов переходят из органической фазы в водную⁷⁵. При контакте с концентрированными растворами кислоты со временем (за 5—6 часов) происходит интенсивная химическая реакция между сульфоксидами и соляной кислотой^{70, 77}, на что указывает исчезновение полосы поглощения SO-группы в ИК-спектрах комплексов, а также прямой химический анализ на содержание сульфоксида.

Плавиковая, иодистоводородная и бромистоводородная кислоты. Механизм экстракции этих кислот сульфоксидами практически не изучен. Обнаружено, что они образуют с сульфоксидами^{70, 78, 79} моносольваты, которые, возможно, гидратированы. С увеличением концентрации бромистоводородной и иодистоводородной кислот в водной фазе происходит химическое взаимодействие с сульфоксидами⁷⁰. По экстрагируемости сульфоксидами галогеноводородные кислоты можно расположить в следующий ряд:



Это расположение в ряду можно связать с характером гидратации аниона кислоты.

Экстракция серной кислоты. Серная кислота извлекается сульфоксидами по гидратно-сольватному механизму⁸⁰



Сольватное и гидратное числа, как и в случае экстракции соляной кислоты, зависят от концентрации серной кислоты в водной и органической фазах. При экстракции из водной фазы, содержащей до 3 М H_2SO_4 , серная кислота находится в органической фазе в основном в виде дисольвата-дигидрата — $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{S}$, а при увеличении концентрации серной кислоты в водной фазе до 5 М в органической фазе преобладает моносольват-тригидрат — $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}$, который выделяется в третью фазу и при дальнейшем увеличении концентрации кислоты переходит в водную фазу^{80, 81}. Сдвиг частоты поглощения SO-группы в ИК-спектрах комплексов серной кислоты с сульфоксидами в низкочастотную область составляет $\sim 170 \text{ см}^{-1}$, что может служить признаком сильной протонизации сульфоксидного кислорода, и возможно, переноса протона от кислоты к кислороду сульфоксидной группы^{45, 81} (в концентрированной серной кислоте).

Экстракция других кислот. Сульфоксиды разнообразного строения хорошо извлекают ренийевую кислоту⁶⁵ в виде дисольвата $\text{HReO}_4 \cdot 2\text{S}$, хлорную кислоту в виде моносольвата^{45, 58}, борную кислоту в виде три-сольвата⁸¹. Представляет практический интерес использовать сульфоксиды, особенно НСО, для экстракции фосфорной кислоты из сернокислых и азотнокислых сред, выделение бора в виде борной кислоты из хлормagneйных растворов, а также для экстракции различных гетерополи-кислот, например молибденовофосфорной кислоты⁸².

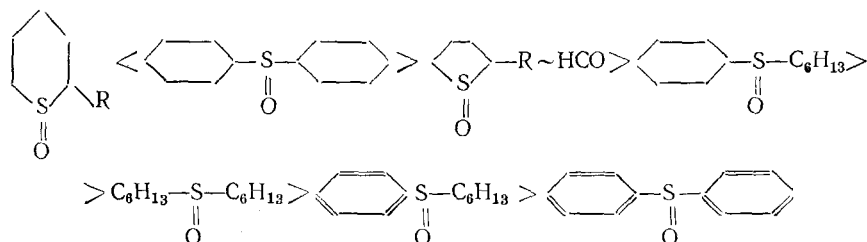
IV. ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

За последние годы появился ряд работ, в которых сульфоксиды применяются в качестве экстрагентов органических кислот^{83–88}. Монокарбоновые кислоты извлекаются сульфоксидами по сольватному механизму, т. е. образуют негидратированные моносольваты⁸¹ типа $\text{RCOOH} \cdot \text{S}$. В ИК-спектрах экстрагируемых сольватов обнаружено смещение $\nu(\text{SO})$ поглощения на $20\text{--}40 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область, что указывает на образование водородной связи между протоном кислоты и сульфоксидным кислородом⁸⁹.

Экстракция монокарбоновых кислот с увеличением углеводородного радикала повышается, что связано с уменьшением гидрофильности кислоты и энергии пересольватации. Извлечение галогенпроизводных монокарбоновых кислот (типа монохлоруксусной) описывается уравнением (6) и протекает также с образованием негидратированных моносольватов^{84, 90}. Высаливающее действие катионов при экстракции галоген-

производных карбоновых кислот возрастает с уменьшением ионных радиусов катионов и увеличением их заряда⁸¹.

Тепловой эффект реакции экстракции монохлоруксусной кислоты сульфоксидами составляет ~ 4 ккал/моль. Экстракционная способность сульфоксидов по отношению к органическим кислотам уменьшается в порядке снижения основности сульфоксидов:



Сульфоксиды могут быть использованы и для разделения органических кислот. Так, коэффициент разделения монохлоруксусной и уксусной кислот за одну ступень экстракции равен 20. Большинство дикарбоновых кислот извлекаются сульфоксидами в виде безводных дисольватов типа $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{S}$, $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{S}$ и т. п. за счет образования водородных связей. Исключение составляют фталевая и малеиновая кислоты, которые при экстракции образуют с сульфоксидами моносольваты.

Механизм экстракции кетокислот (пировиноградной, кетоглutarовой) такой же, как и при экстракции моно- и дикарбоновых кислот. Экстракция же оксикислот сульфоксидами протекает с образованием гидратированных сольватов⁸⁶, и они извлекаются с меньшим коэффициентом распределения (D), чем монокрбоновые кислоты.

Экстракция органических сульфокислот сульфоксидами имеет общие закономерности с экстракцией серной кислоты: извлечение сульфокислот сульфоксидами протекает по гидратно-сольватному механизму с образованием комплексов, растворимых как в водной, так и в органической фазах; сумма гидратного и сольватного чисел равна четырем. Следует отметить большое высаливающее действие серной кислоты на экстракцию сульфокислот. Смещение полосы поглощения SO-группы в ИК-спектрах экстрагируемых комплексов сульфокислот с сульфоксидами на $80\text{--}100\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о более сильной протонизации сульфокислотного кислорода сульфокислотами, в отличие от моно- и дикарбоновых кислот⁸¹.

Сульфоксиды могут также образовывать комплексы с фосфорорганическими кислотами. Величины констант комплексообразования ди-2-этилгексилфосфорной кислоты с дигексилсульфоксидом ($K=1,1$) и 2-амилтиоциклогексансульфоксидом ($K=1,8$)⁹¹ больше, чем в случае комплексообразования с ТБФ ($K=0,65$).

Таким образом, можно указать на некоторые закономерности экстракции органических кислот сульфоксидами. Так, экстракция монокрбоновых кислот выше, чем дикарбоновых, и дикарбоновых выше, чем трикарбоновых с одинаковым числом углеродных атомов. По мере роста молекулярной массы (т. е. с увеличением углеводородной части) в каждом ряду введение галогенных заместителей (Cl, Br, I) приводит к увеличению констант экстракции, а введение карбоксильных, гидроксильных и сульфогрупп, наоборот, понижает величину константы экстракции. Таким образом, константы равновесия реакции экстракции сульфоксидов с кислотами определяются энергией пересольватации кислоты при переходе из водной фазы в органическую. Экстракция протекает с образова-

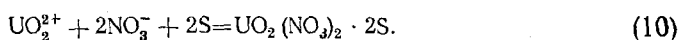
нием водородной связи через атом кислорода сульфоксидной группы. Необходимо отметить, что экстракционная способность НСО выше, чем для трибутилфосфата и фосфонатов.

V. ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ

1. Экстракция металлов из нитратных сред

В настоящее время признано, что сульфоксиды являются эффективными экстрагентами солей редких металлов⁹²⁻⁹⁹. Во всех случаях экстракции, когда экстрагируемый катион металла координируется непосредственно кислородом сульфоксидной группы, механизм извлечения солей металлов при переходе от ТБФ и его аналогов к сульфоксидам остается практически неизменным³⁷.

Экстракция уранилнитрата. Как и при экстракции ТБФ, уранилнитрат извлекается сульфоксидами в органическую фазу в виде дисольвата^{34, 100-105}, независимо от типа используемого разбавителя:



Согласно (10) находят константу экстракции уранилнитрата сульфоксидами:

$$K_U = \frac{y_U \cdot \text{dil}}{x_U (2x_H + x_U)^2 (s_0 - 2y_U - y_H)^2 \gamma_{\pm}^3} = \tilde{K}_U \cdot \frac{\text{dil}}{\gamma_{\pm}^3} = \bar{K} \cdot \text{dil}, \quad (11)$$

где K_U , \tilde{K}_U , \bar{K} — термодинамическая, концентрационная и эффективная константы экстракции; x_U и y_U — равновесная концентрация уранилнитрата в водной и органической фазах; x_H и y_H — равновесная концентрация азотной кислоты (или x_H — концентрация высаливателя) в водной и органической фазах; dil — параметр, характеризующий отношение коэффициентов активности экстрагируемого комплекса и экстрагента в органической фазе, γ_{\pm} — средний коэффициент активности уранилнитрата, s_0 — исходная концентрация экстрагента.

С ростом концентрации азотной кислоты в водной фазе извлечение уранилнитрата сначала увеличивается, проходит через максимум и затем снижается^{43, 44}. Понижение экстракции уранилнитрата с ростом концентрации азотной кислоты связано с конкуренцией за свободный экстрагент. При фиксированной ионной силе концентрация водородных ионов на величину константы экстракции уранилнитрата сульфоксидами практически не влияет^{44, 104}. Длина углеводородной цепи диалкилсульфоксидов, начиная с диамилсульфоксида и до дидецилсульфоксида, практически не влияет на величину констант экстракции (\bar{K}). В то же время, как видно из рис. 2, увеличение электроотрицательности заместителей при атоме серы снижает экстракционную способность сульфоксидов. Заметно увеличивается экстракционная способность сульфоксидов при переходе от диалкилсульфоксидов к циклическим^{39, 105}. Из изученных к настоящему времени циклических сульфоксидов наибольшая экстракционная способность у 2-алкилзамещенных сульфоксидов тиациклогексана. При перемещении алкильного заместителя из α -положения к атому серы в β - или γ -, свойства экстрагируемых комплексов циклических сульфоксидов с уранилнитратом изменяются. Проявляется это в более сильной гидратации комплексов и в значительном уменьшении их растворимости в органических растворителях⁷⁶. При замене алкильного радикала в α -положении сульфоксида тиафана на гексагидробензильный (ГГБТСО) сольватное число изменяется и наблюдается

экстракция уранилнитрата в виде моносольвата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{S}$, что, видимо, связано со стерическими факторами³⁹.

Ограниченно растворимы в органических разбавителях и комплексы уранилнитрата с диизоамилсульфоксидом¹⁰⁶. Плохая растворимость этих комплексов в органической фазе может быть связана с полимеризацией или обусловлена различной энергией кристаллической решетки комплексов уранилнитрата с разными по строению сульфоксидами. Изменение свойств комплексов сульфоксидов с уранилнитратом и особенно их растворимость требуют специальных дополнительных исследований.

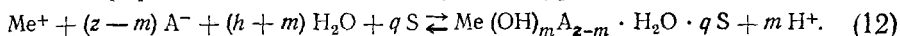
С ростом температуры экстракционная способность сульфоксидов значительно снижается. Рассчитанные из зависимости \bar{K} от $1/T$ значения теплоты экстракции практически не изменяются при переходе от диалкилсульфоксидов к циклическим. Как уже указывалось выше, повышение экстракционной способности для циклических сульфоксидов мы объясняем действием энтропийных факторов⁴⁰.

Влияние растворителя сульфоксидов, как и в случае экстракции уранилнитрата НФОС, хорошо описывается параметром dil в (11). Экстракционные свойства сульфоксидов в ряду гептан — бензол — четыреххлористый углерод — хлороформ ухудшаются. В случае хлороформа снижение экстракционных свойств сульфоксидов обусловлено сильной сольватирующей способностью хлороформа за счет образования прочной водородной связи с сульфоксидами¹⁰⁷.

Экстракция других металлов. Нитраты циркония и гафния извлекаются сульфоксидами в виде дисольватов¹⁰⁸, редкоземельные элементы (лантаниды) — в виде трисольватов, возможно, частично гидратированных в органической фазе¹⁰⁹. Нитрат тория с сульфоксидами может образовывать два сольвата: трисольват — при большом избытке свободного экстрагента¹¹⁰, дисольват — в других случаях¹⁰⁸.

Из азотнокислых растворов сульфоксиды экстрагируют также золото(III), ртуть, серебро, палладий(II)^{36, 37}, но, в отличие от других комплексов, у последнего может быть координация $\text{S}=\text{O}$ -группы сульфоксида как атомом серы, так и кислородом, на что указывает смещение полосы поглощения SO в ИК-спектре в высокочастотную область⁴⁸.

Вследствие того, что сульфоксиды по экстракционной способности превосходят ТБФ, они экстрагируют некоторые гидролизированные формы солей металлов из нитратных и слабокислых сред¹¹¹. Экстракцию гидролизированных форм можно описать следующим уравнением:



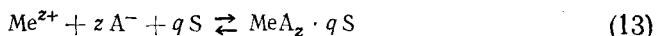
Из нитратных сред хорошо извлекаются сульфоксидами гидролизированные формы висмута(III), железа(III), меди, кобальта, никеля, меньше — циркония и гафния.

Сольватные числа для меди и висмута равны 3¹¹², для железа — 4¹¹¹. В экстрагируемых комплексах гидролизированных форм солей с сульфоксидами металл координируется кислородом SO -группы (за исключением висмута¹¹²) через молекулу воды, о чем свидетельствует малый сдвиг частоты поглощения $\nu(\text{SO})$ — (10—15 см^{-1}).

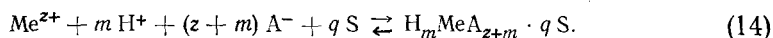
Методом обратнофазной хроматографии на бумаге с использованием в качестве неподвижной фазы сульфоксидов, а в качестве подвижной — азотной кислоты изучено взаимодействие сульфоксидов с большим числом элементов периодической системы^{113–115}. Низкие значения R_f для многих элементов указывают на возможность эффективного извлечения ряда металлов сульфоксидами, а также использования сульфоксидов при разделении металлов в аналитической практике и промышленности. С помощью сульфоксидов можно хорошо разделить цирконий — гафний, уран — торий, цинк — кадмий, железо — медь и т. д.

2. Экстракция металлов из хлоридных сред

По аналогии с ТБФ сульфоксиды могут извлекать хлориды металлов по двум механизмам экстракции¹¹⁶: в виде координационно-сольватированных соединений (сольватов)



и в виде комплексных анионов, входящих в состав ионных ассоциатов (в виде металлокомплексных кислот)



Экстракция по второму механизму часто протекает с участием воды, т. е. осуществляется гидратно-сольватный механизм экстракции.

По первому механизму (при концентрациях соляной кислоты $< 5 \text{ M}$) экстрагируются сульфоксидами в виде дисольватов хлориды палладия^{117–121}, цинка⁶³, теллура^{108, 122, 123}, тория^{124, 125}, урана³⁴, циркония^{126, 127}, гафния¹²⁸, скандия¹²⁸ и, возможно, лантаниды; в виде моносольватов — хлориды ртути¹²⁹ и серебра¹³⁰. Все остальные металлы, а также и большинство перечисленных выше, при увеличении концентрации соляной кислоты экстрагируются в виде металлокомплексных кислот по второму механизму (14).

В случае экстракции по первому механизму металлы непосредственно координируются к кислороду сульфоксидной группы (в случае палладия координация проходит через серу). По второму механизму экстракция протекает за счет взаимодействия протона металлокислоты с кислородом сульфоксида. С ростом концентрации соляной кислоты в водной фазе экстракция металлов сульфоксидами проходит в большинстве случаев через максимум, независимо от механизма экстракции. Уменьшение коэффициентов распределения с увеличением концентрации соляной кислоты связано как с ее соэкстракцией, так и с образованием высокозарядных анионов металлокислот, которые слабее экстрагируются, чем анионы с меньшим зарядом или нейтральные¹¹⁷ частицы.

Снижение экстракции металлов связано с повышенной растворимостью образующихся комплексов металлов с сульфоксидами в концентрированных растворах соляной кислоты. Хлорид ртути(II), в отличие от других солей, ведет себя несколько необычно. Экстракция его сульфоксидами с увеличением концентрации соляной кислоты уменьшается, проходит через минимум (при 2–3 M HCl) и снова возрастает. Нисходящий участок можно объяснить плохой экстрагируемостью анионных комплексов.

Состав экстрагируемых комплексов, образующихся при экстракции по первому механизму, установлен наиболее надежно: $\text{TeCl}_4 \cdot 2\text{S}$ ¹²², $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{S}$ ^{117–121}, $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$ ³⁴, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{S}$ ¹²⁷, $\text{HfCl}_4 \cdot 2\text{S}$ ¹²⁶, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$ ¹³¹, $\text{WO}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{S}$ ¹³¹, $\text{ScCl}_3 \cdot 2\text{S}$ ¹²⁸.

При анализе равновесий экстракции из солянокислых растворов наиболее трудной задачей является установление состава экстрагируемых комплексов, образующихся по механизму (14). Затруднения связаны с определением концентрации свободного экстрагента, так как соляная кислота может извлекаться сульфоксидами в виде трех сольватов с различной степенью гидратации. Трудно также учесть возможность экстракции металлокислот с различным составом анионной части (например, CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} и др.). Непосредственный же элементный анализ экстрагируемых комплексов, полученных методом насыщения, не всегда дает однозначный ответ, так как в растворе могут присутствовать и высшие сольваты.

Зная состав экстрагируемых комплексов, подтвержденный данными ИК-, КР- и ПМР-спектроскопии, можно с достаточной уверенностью считать, что сульфоксидами по гидратно-сольватному механизму извлекаются следующие металлоокислоты: $\text{HGaCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{S}$; $\text{H}_2\text{CuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{S}$; $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{S}$; $\text{HInCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{S}$; $\text{HInCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}$ (при насыщенный)⁶³. Таллий в виде металлоокислоты извлекается по сольватному механизму в виде $\text{HTlCl}_4 \cdot 2\text{S}$.

С учетом данных обратной фазной хроматографии (элюент — соляная кислота), на основании низких значений R_f для большинства элементов^{113, 114} можно сделать вывод, что сульфоксиды найдут применение для экстракции благородных металлов, некоторых цветных и редких. Получены большие коэффициенты разделения при использовании сульфоксидов для следующих элементов: селен — теллур, молибден — вольфрам¹³¹, железо — кобальт — никель¹³², тантал — ниобий¹³³, палладий — родий, платина и т. д.

Обобщая данные по экстракции металлов сульфоксидами из солянокислых растворов, следует подчеркнуть, что экстракционные равновесия для этой системы еще трудно поддаются количественному описанию — в смысле интерпретации механизма экстракции и образования экстрагируемых комплексов. Это связано с тем, что в водной фазе могут находиться несколько различных по составу комплексов одного и того же металла, которые экстрагируются по разным механизмам.

3. Экстракция металлов из смешанных сред и смесью экстрагентов

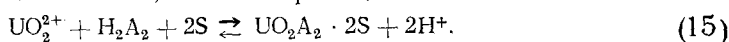
Из смешанных соляно-азотнокислых растворов сульфоксидами хорошо извлекаются цирконий, гафний, уран^{76, 134}, торий. Для циркония и гафния, как и при использовании ТБФ, коэффициент распределения при экстракции сульфоксидами из смешанных растворов выше, чем из каждой кислоты в отдельности³⁸. Данный эффект может быть объяснен повышенной экстракцией смешанного комплекса типа $\text{Zr}(\text{Cl})_n(\text{NO}_3)_{4-n} \cdot 2\text{S}$ ¹³⁵.

Из фторидно-сернокислых растворов эффективно экстрагируются сульфоксидами тантал и ниобий^{53, 136–147} в виде фтортанталовых и фторниобиевых кислот. В большинстве случаев при экстракции ниобий и тантал образуют с сульфоксидами трисольваты-моногидраты типа $\text{HTaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{S}$ и $\text{H}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{S}$. Концентрационные константы экстракции НСО для тантала равны 10 и для ниобия — 2,5. Установлено, что НСО можно с успехом применять для экстракционного разделения данных металлов⁵³.

Теллур из хлоридно-сернокислых растворов экстрагируется в виде хлоридного комплекса, но механизм экстракции еще детально не изучен.

Сульфоксиды в синергетных смесях. Сравнивая общие закономерности экстракции металлов сульфоксидами с НФОС, можно ожидать, что сульфоксиды должны проявлять повышающее действие в качестве донорной добавки в синергетных смесях экстрагентов. Действительно, как показали результаты работы¹⁴⁸, константы присоединения к $\text{Eu}(\text{TТА})_3$ первой и второй молекул дибутилсульфоксида близки или несколько выше, чем для ТБФ. В случае экстракции урана эквимольярной смесью сульфоксида и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты¹⁴⁹ в органической фазе присутствуют три вида комплекса: $\text{UO}_2(\text{A}_2)(\text{HA})_2$, $\text{UO}_2 \cdot \text{A}_2 \cdot 2\text{S}$, $\text{UO}_2 \cdot \text{A}_2 \cdot \text{HA} \cdot \text{S}$, где А — анион кислоты, HA — кислота, S — сульфоксид.

Можно считать, что основной реакцией экстракции, обуславливающей синергизм действия^{150, 151}, является реакция



Синергетный эффект возрастает с увеличением основности сульфоксидов. Коэффициенты распределения металла для сульфоксидов значительно выше, чем при использовании в качестве синергетной добавки ТБФ.

Как следует из изложенного выше, сульфоксиды по механизму комплексообразования в условиях экстракции близки к фосфорорганическим соединениям. Отличие заключается в большей склонности сульфоксидов к полимеризации (ассоциации) в органической фазе. Например, при экстракции уранилнитрата константы экстракции растут с концентрацией металла, что свидетельствует по меньшей мере об образовании димеров. Это отличие, видимо, связано с высокой полярностью молекул сульфоксидов (дипольный момент ~ 4 , для ТБФ ~ 3) и уменьшением стерических препятствий при ассоциации (два радикала вместо трех у НФОС). Экстрагируемые комплексы сульфоксидов, как правило, растворяются предпочтительнее в органических растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью, меньше — в ароматических растворителях и ограниченно растворимы в парафиновых углеводородах. Установлено, что при использовании сульфоксидов в качестве экстрагентов кислот и солей металлов целесообразно применять ароматические и хлорпроизводные растворители.

Изучение химии экстракции сульфоксидами показало, что сульфоксиды, и в особенности НСО, являются перспективными экстрагентами для извлечения большого числа радиоактивных, редких, рассеянных и цветных металлов, а также неорганических и органических кислот. Наибольшей комплексообразующей способностью обладают циклические сульфоксиды (гомологи тиофана и тиациклогексана). В связи с тем, что исследования этих соединений в экстракционной и координационной химии только что начаты, следует ожидать новых ценных данных о свойствах сульфоксидов циклического строения.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Dbolentzev, Sulfo-organic compounds in oils of USSR, J. Co. ngr. mund. Petrol. P. D. 23 (Preprint), Mexico, 1967, p. 49.
2. М. Ф. Бондаренко, Н. К. Ляпина, Ю. Е. Никитин, А. Х. Шарипов, Л. М. Загрядская, В. С. Никитина, М. А. Паус, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, вып. 3, № 7, 16.
3. H. Bock, B. Solouki, Chem. Ber., 107, 2299 (1974).
4. В. И. Барановский, Ю. Н. Кукушкин, Н. С. Панина, А. И. Панин, Ж. неорган. химии, 18, 1602 (1973).
5. Ю. А. Колесник, В. В. Козлов, Успехи химии, 37, 1192 (1968).
6. P. Dagnung, P. Gaston, J. Labarre, J. Chem. Phys., 67, 522 (1970).
7. H. P. Gervais, Там же, 67, 1402 (1970).
8. H. Mackle, D. V. Hally, W. V. Stekle, Trans. Faraday Soc., 65, 2060 (1969).
9. C. W. N. Cumper, R. F. Sossitter, Там же, 65, 2900 (1969).
10. В. С. Никитина, Канд. дисс., ИНХС АН СССР, М., 1971.
11. Е. Н. Караулова, Химия сульфидов нефти, «Наука», М., 1970.
12. Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, В. Г. Беньковский, Н. К. Ляпина, Н. И. Антипов, В. И. Болдов, П. С. Власов, А. К. Иванов, В. В. Буланцев, В. А. Михайлов, Авт. свид. СССР № 397514; Бюл. изобр. № 37, 55 (1974).
13. В. С. Никитина, Н. К. Ляпина, А. У. Улендеева, Нефтехимия, 10, 594 (1970).
14. Я. Б. Чертков, В. Г. Спиркин, Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов, «Химия», М., 1971.
15. Н. К. Ляпина, Ю. Е. Никитин, М. А. Парфенова, В. С. Никитина, XIII Научн. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистой нефти, Тезисы докл., Рига, 1971, стр. 336.
16. Е. Н. Караулова, Г. Д. Гальперн, Б. А. Смирнов, В сб. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, т. 6, М., «Химия», 1964, стр. 68.
17. Р. Д. Оболенцев, А. Я. Байкова, Сераорганические соединения нефтей Урало-Поволжья и Сибири, «Наука», М., 1973.
18. K. A. Hofman, K. Ott, Ber. Deutsch. Chem. Geselsch., 40, 4930 (1907).

19. C. Finzi, *Gas. Chim. Ital.*, **46**, 186 (1916).
20. P. Nylen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **246**, 227 (1941).
21. J. de Pascual-Teresa, *Annales fis. J. quim.*, **4513**, 235 (1949).
22. J. Selbin, W. E. Bull, Z. H. Holmes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 219 (1960).
23. F. A. Cotton, P. Fransis, W. D. Horrocks, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1534 (1960).
24. S. Drago Russel, W. M. Devon, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1446 (1961).
25. S. Buffagni, T. M. Dum, *J. Chem. Soc.*, **12**, 5105 (1961).
26. W. Muk Devon, S. Drago Russel, T. S. Riper, *Inorg. Chem.*, **1**, 285 (1962).
27. A. Elge, K. Peter, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 18 (1964).
28. А. В. Николаев, Н. М. Синицын, С. Н. Шубина, *Ж. структ. химии*, **1**, 319 (1960).
29. А. В. Николаев, Н. М. Синицын, С. М. Шубина, *Сб. Экстракция*, Атомиздат, М., 1962, стр. 63.
30. F. A. Cotton, R. Fransis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2986 (1960).
31. W. Korpak, *Rept. Inst. baden Jadrow PAN*, № 191/VI, 23p (1960).
32. W. Korpak, *Nukleonika*, **7**, 715 (1962).
33. W. Korpak, Там же, **8**, 747 (1963).
34. W. Korpak, Там же, **9**, 2 (1964).
35. В. Г. Торгов, В. А. Михайлов, В кн. *Экстракция неорганических веществ*, «Наука», Новосибирск, 1970, стр. 222.
36. А. В. Николаев, В. Г. Торгов, В. Н. Андриевский, В кн. *Химия процессов экстракции*, «Наука», М., 1972, стр. 75.
37. В. А. Михайлов, В. Г. Торгов, А. В. Николаев, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1973, вып. 3, № 7, 3.
38. Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, А. М. Розен, *Конф. по химии экстракции. Тезисы докл.*, М., 1969, стр. 16.
39. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, *Радиохимия*, **12**, 355 (1970).
40. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, Там же, **12**, 513 (1970).
41. Н. З. Минеева, Ю. Е. Никитин, А. Г. Картавецва, *Материалы II Научн. конф. молодых ученых, Тезисы докл.*, Уфа, 1971, стр. 64.
42. Ю. И. Муринов, А. А. Гаврилова, В. Г. Козлов, Там же, стр. 67.
43. G. Laurence, M. T. Chaieb, *Bull. Soc. chim. France*, 1970, 2481.
44. M. T. Chaieb, G. Laurence, *Energie nucléaire*, **13**, 106 (1971).
45. M. T. Chaieb, G. Laurence, *Bull. Soc. chim. France*, 1972, 1233.
46. А. В. Николаев, В. Г. Торгов, В. Н. Андриевский, Э. А. Гальцова, Э. Н. Гильберт, И. Л. Котларевский, Л. Н. Мазалов, В. А. Михайлов, И. М. Черемисина, *Ж. неорган. химии*, **15**, 1336 (1970).
47. А. В. Николаев, А. В. Фокин, *ЖВХО им. Менделеева*, **15**, 364 (1970).
48. J. H. Price, R. F. Sehrauttt, B. V. Wayland, *Chem. Commun.*, 1970, стр. 1377.
49. R. F. Taft, D. Gurka et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4801 (1969).
50. Ю. Е. Никитин, А. М. Розен, Ю. И. Муринов, *Семинар Экстракция металлов органическими сульфидами и сульфоксидами, Тезисы докл.*, Новосибирск, 1972, стр. 14.
51. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, В. С. Пилюгин, *Радиохимия*, **16**, 118 (1974).
52. D. Rangvald, G. Thor, K. Peter, *Acta Chem. Scand.*, **12**, 2248 (1965).
53. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, А. А. Абрамова, *Радиохимия*, **14**, 752 (1972).
54. А. И. Николаев, А. Г. Бабкин, В. Г. Майоров, Б. Е. Чистяков, *XII Научн. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, Тезисы докл.*, Рига, 1971, стр. 324.
55. А. М. Розен, З. И. Николотова, А. А. Вашман, Н. А. Карташева, З. И. Нагнибеда, А. С. Скотников, П. М. Бородин, Ю. И. Митченко, Ю. Л. Муринов, Ю. Е. Никитин, В кн. *Химия процессов экстракции*, «Наука», М., 1972, стр. 41.
56. Р. П. Федоевжжина, Е. П. Бучихин, А. И. Зарубин, Е. А. Каневский, *Радиохимия*, **16**, 635 (1974).
57. Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, А. К. Каминская, *Материалы II Научн. конф. молодых ученых, Тезисы докл.*, Уфа, 1971, стр. 65.
58. R. Shanker, K. S. Venkateswarlu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 229 (1970).
59. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, Э. Г. Тетерин, Л. К. Каминская, Л. Н. Мазалов, Э. А. Гальцова, *Радиохимия*, **15**, 123 (1973).
60. А. В. Николаев, Ю. А. Афанасьев, А. Д. Старостин, В кн. *Химия процессов экстракции*, «Наука», М., 1972, стр. 81.
61. Н. Л. Егуткин, Ю. Г. Куватов, В сб. *Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия*, Уфа, 1975, стр. 11.
62. И. Я. Яковлев, Н. В. Бондарюк, Ю. А. Дядин, *Семинар Экстракция металлов органическими сульфидами и сульфоксидами, Тезисы докл.*, Новосибирск, 1972, стр. 6.
63. Ю. И. Муринов, Н. З. Минеева, Т. Д. Радашкевич, В сб. *Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия*, Уфа, 1975, стр. 16.

64. Н. М. Адамский, С. М. Карпачева, С. И. Сорокин, Радиохимия, 3, 284 (1961).
65. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, Н. З. Минеева, Там же, 14, 750 (1972).
66. Н. З. Минеева, Ю. Е. Никитин, В сб. Химия и химическая технология, Тезисы докл. II Межвузовской конф., посвященной 50-летию образования СССР, Уфа, 1972, стр. 124.
67. А. И. Михайличенко, Н. П. Соколова, С. К. Сулейманкулова, Семинар Экстракция металлов сульфидами и сульфоксидами, Тезисы докл., Новосибирск, 1972, стр. 13.
68. G. Laurence, M. T. Chaieb, J. Talbot, Proc. Inter. Solv. Extract., Conf. 1971, v. 2, London, Soc. of Chem. Ind., 1971, p. 1150.
69. А. И. Михайличенко, Н. П. Соколова, С. К. Сулейманкулова, Радиохимия, 15, 693 (1973).
70. Ю. Г. Фролов, А. Ф. Моргунов, А. Г. Сидельников, В. А. Меркушев, Изв. АН СССР, сер. хим. наук, 1973, вып. 3, № 7, 67.
71. А. И. Михайличенко, Н. П. Соколова, Р. М. Пименова, IV Конф. по химии экстракции, Тезисы докл., Донецк, 1973, стр. 16.
72. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Ю. И. Муринов, XIII Научн. сессии по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей. Тезисы докл., Рига, 1974, стр. 51.
73. Е. П. Бучихин, Р. П. Клышевич, А. И. Зарубин, Радиохимия, 17, 38 (1975).
74. Ю. А. Золотов, Успехи химии, 32, 220 (1963).
75. W. J. Dowell, H. D. Hartmann, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 3107 (1971).
76. А. М. Розен, Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, Н. З. Минеева, Н. Л. Егуткин, А. Г. Картавцева, А. П. Капина, IV Конф. по химии экстракции, Тезисы докл., Донецк, 1973, стр. 7.
77. Н. А. Солдатенкова, А. Г. Седельников, В. А. Ильичев, А. Ф. Моргунов, Ю. Г. Фролов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 71, 142 (1972).
78. Т. С. Головачева, В. Н. Старцев, В. Д. Новохионова, Ю. Е. Никитин, Н. В. Янковская, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, вып. 3, № 7, 36.
79. Т. С. Головачева, В. Н. Старцев, Ю. Е. Никитин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 589 (1973).
80. Н. Л. Егуткин, Автореферат канд. дис., Уфа, 1974.
81. Н. Л. Егуткин, Канд. дисс., Башгосуниверситет, Уфа, 1975.
82. M. N. Sastri, V. J. Swamy, Indian J. Chem., 10, 561 (1972).
83. Н. Л. Егуткин, В сб. Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия, Уфа, 1973, стр. 12, 13.
84. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Ю. И. Муринов, Ж. прикл. химии, 47, 2364 (1974).
85. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Нефтехимия, 14, 495 (1974).
86. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, Там же, 14, 780 (1974).
87. Ю. Е. Никитин, Н. Л. Егуткин, В сб. Переработка нефти и нефтехимический синтез, Труды Уфимского нефтяного института, 16, 162 (1974).
88. Пат. США 3808267 (1974); РЖХим., 1975, 6Н45.
89. D. Hadzi, N. Kobilarow, J. Chem. Soc., 13, 4A, 520 (1966).
90. D. Hadzi, J. Rajnvajn, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 151 (1973).
91. Ю. И. Муринов, Е. Е. Заев, Ю. Е. Никитин, Л. В. Спирихин, А. М. Розен, Семинар Экстракция металлов сульфидами и сульфоксидами, Тезисы докл., Новосибирск, 1972, стр. 15.
92. А. И. Михайличенко, Радиохимия, 17, 352 (1975).
93. D. M. Petkovic, G. J. Laurence, Bull. Soc. chim. France, 1975, 949.
94. Ю. И. Пинус, А. М. Резник, Л. Д. Юрченко, С. А. Семенов, Труды Моск. ин-та тонкой хим. технологии им. М. В. Ломоносова, 5, № 2, 46 (1975).
95. Ю. В. Иткин, А. М. Резник, М. Я. Шпирт, Л. Д. Юрченко, Ж. прикл. химии, 48, 1510 (1975).
96. А. К. Кудрявина, В. А. Пронин, Зав. лаб., 41, 390 (1975).
97. О. С. Шелковникова, А. В. Николаев, Р. И. Новоселов, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 12, 50 (1975).
98. А. И. Горбанев, З. И. Цветкова, Г. С. Фомин, Р. В. Колмыкова, Ж. общей химии, 45, 2266 (1975).
99. S. R. Mochantly, A. S. Reddy, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1977 (1975).
100. В. Г., Торгов, А. В. Николаев, В. А. Михайлов, Л. Г. Стадникова, А. Л. Котляревский, Ж. неорганической химии, 13, 228 (1968).
101. А. В. Николаев, В. Г. Торгов, В. И. Андриевский, Э. А. Гальцова, Э. Н. Гильберт, И. Л. Котляревский, Л. Н. Мазалов, В. А. Михайлов, А. П. Садовский, И. М. Черемисина, Конф. по химии экстракций, Тезисы докл., «Наука», М., 1969, стр. 15.
102. G. Laurence, Compt. rend., Acad. Sci. Paris, 269, 352 (1969).
103. Р. Н. Щелоков, Н. А. Голубкова, Г. Т. Болотова, Координац. химия, 1, 113 (1975).
104. G. Laurence, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 3065 (1970).

105. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, В. П. Кривоногов, *Радиохимия*, 13, 891 (1971).
106. Ю. Г. Куватов, В сб. *Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия*, Уфа, 1975, стр. 15.
107. Р. П. Федозжина, Е. П. Бучихин, А. И. Зарубин, Е. А. Каневский, *Радиохимия*, 16, 638 (1974).
108. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, *Радиохимия*, 12, 516 (1970).
109. А. И. Михайличенко, Н. П. Соколова, С. К. Сулейманкулова, *Ж. неорганической химии*, 18, 2198 (1973).
110. V. A. Michailov, V. G. Torgov et al. Proc. Internat. Solvent Extraktion Conf., 1971, v. 2, London, Soc. Chem. Ind., 1971, p. 1122.
111. Ю. Е. Никитин, Ю. И. Муринов, А. М. Розен, А. А. Абрамова, *Ж. неорганической химии*, 18, 765 (1973).
112. Ю. Е. Никитин, Н. Г. Афзалетдинова, Ю. И. Муринов, Там же, 20, 1950 (1975).
113. D. C. Kennedy, J. S. Fritz, *Talanta*, 17, 907 (1973).
114. P. Markl, *Mikrochim. Acta*, 6, 907 (1973).
115. J. S. Fritz, D. C. Kennedy, *Talanta*, 17, 837 (1970).
116. Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. К. Чучалин, *Экстракция галлоидных комплексов металлов*, «Наука», М., 1973, стр. 22.
117. А. В. Николаев, В. Г. Торгов, Э. Н. Гильберт, В. А. Михайлов, В. А. Пронин, Л. Г. Стадникова, И. Л. Котляревский, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, вып. 6, № 14, 120 (1967).
118. M. Qureshi, N. N. Mathur, *Z. anal. Chem.*, 242, 159 (1968).
119. Д. М. Чижиков, Б. П. Крейгауз, Г. М. Денисова, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1970, вып. 4, № 9, 120.
120. Б. П. Бледнов, А. Ф. Павленко, *Изв. ВУЗов, Цветная металлургия*, 1, 60 (1970).
121. T. Sekine, T. Fukushima, J. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 2638 (1970).
122. Ю. И. Муринов, А. М. Розен, Ю. Е. Никитин, *Семинар Экстракция металлов сульфидными и сульфоксидными соединениями*, Тезисы докл., Новосибирск, 1972, стр. 15.
123. Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, А. М. Розен, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, вып. 3, № 7, 62 (1973).
124. P. K. Guar, S. R. Mohanty, *Naturwissenschaft*, 50, 614 (1963).
125. P. K. Guar, S. R. Mohanty, Proc. of the Nucl. Radiot. Chem. Symp., Bombay, Dpt. of Nucl. Energ., 1966.
126. S. R. Mohanty, P. Nalini, *Curr. Sci.*, 36, 175 (1967).
127. S. Shanker, K. S. Venkateswarlu, *J. Inorg. Chem.*, 32, 2369 (1970).
128. Н. Н. Казанцева, С. А. Семенов, А. М. Резник, Л. Д. Юрченко, *Ж. неорганической химии*, 20, 5, 1431 (1975).
129. В. А. Михайлов, Н. А. Король, *Семинар Экстракция металлов сульфидными и сульфоксидными соединениями*, Тезисы докл., Новосибирск, 1972, стр. 12.
130. В. Г. Торгов, С. С. Шацкая, В. Н. Андриевский, В. А. Михайлов, Там же, стр. 7.
131. Н. М. Сеницын, В. Ф. Травкин, Г. П. Плотницкий, А. А. Попов, В. А. Михайлов, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1973, вып. 3, № 7, 64.
132. M. T. Chaieb, G. Laurence, J. Talbot, *Bull. Soc. chim. France*, 1973, 1, 2961.
133. Г. А. Бродская, Е. С. Гуреев, В. С. Усаченко, IV конф. по химии экстракции, Тезисы докл., Донецк, 1973, стр. 22.
134. Ю. Г. Куватов, сб. *Химия высокомолекулярных соединений и нефтехимия*, Уфа, 1975, стр. 14.
135. В. В. Тарасов, Г. А. Ягодин, *Кинетика экстракции*, Итоги науки и техники, Неорганическая химия, т. 4, М., 1974, стр. 15.
136. А. И. Николаев, Г. А. Бабкин, В. Г. Майоров, Б. Е. Чистяков, XIII Научн. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, Тезисы докл., Рига, 1971, стр. 324.
137. А. Г. Бабкин, А. И. Николаев, Б. Е. Чистяков, В сб. *Химическая технология переработки редкометалльного сырья Кольского полуострова*, «Наука», Л., 1972, стр. 104.
138. А. И. Николаев, А. Г. Бабкин, В. Г. Майоров, Б. Е. Чистяков, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1973, вып. 3, № 7, 26.
139. А. И. Николаев, А. Г. Бабкин, В. Г. Майоров, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1973, вып. 3, № 7, 32.
140. А. И. Николаев, Канд. дисс. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1975.
141. А. С. Черняк, Г. И. Смирнов, А. С. Боброва, В. А. Михайлов, В. Г. Торгов, Г. Я. Дружина, О. Н. Костромина, *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*, 1973, вып. 3, № 7, 42.
142. А. И. Николаев, В. Г. Майоров, А. Г. Бабкин, В сб. *Проблемы изучения природных ресурсов Севера*, Кол. ФАН СССР, Апатиты, 1973, стр. 171.
143. А. И. Николаев, А. Г. Бабкин, В. Г. Майоров, IV Конф. по химии экстракции, Тезисы докл., Донецк, 1973, стр. 18.

144. Ю. А. Буслаев, Е. Г. Ильин, А. Г. Бабкин, А. И. Николаев, М. Н. Круткина, Там же, Донецк, 1973, стр. 162.
145. А. И. Николаев, А. Г. Бабкин, XIII Научн. сессия по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей, Тезисы докл., Рига, 1974, стр. 268.
146. А. И. Николаев, Е. Г. Ильин, Б. Я. Спиваков, М. Н. Щербакова, А. Г. Бабкин, Ю. А. Золотов, Ж. неорган. химии, 20, 194 (1975).
147. Т. С. Головачева, В. Н. Старцев, Н. В. Юданова, Ю. Е. Никитин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1973, вып. 3, № 7, 55.
148. T. Sekine, D. Durssen, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1481 (1967).
149. Ю. И. Муринов, А. А. Гаврилова, В. Г. Козлов, В сб. Материалы II Научн. конф. молодых ученых, Уфа, 1971, стр. 65.
150. M. S. Subrahamaion, S. A. Pai, V. K. Manchande, Austral. J. Chem., 26, 77 (1973).
151. M. S. Subrahamaion, S. A. Pai, V. K. Manchande, Там же, 26, 85 (1973).
152. D. S. Wimer, J. Anal. Chem., 30, 2060 (1958).
153. F. J. Castell, G. P. Sears, J. Chem. Eng. Data, 19, 196 (1974).

Институт химии Башкирского филиала
АН СССР, Уфа