

УДК 542.61

ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ КАК СРЕДСТВО ОБОБЩЕНИЯ И АНАЛИЗА ДАННЫХ ПО ЭКСТРАКЦИИ

В. С. Шмидт

Обобщены данные об основных направлениях «уплотнения» информации по экстракционным равновесиям. Показано, что наряду с законом действия масс важным средством обобщения и анализа данных по экстракции являются уравнения, основанные на линейных соотношениях свободных энергий. Дан обзор линейных уравнений, позволяющих в сокращенной форме количественно описать для серий экстракционных систем влияние строения экстрагентов, природы разбавителей, природы анионов-лигандов и извлекаемых катионов, а также состава фаз, на экстракционные равновесия с помощью зависимостей констант экстракции от параметров σ , E_s , $ВР$, $Н$, $ВЭ$, $ВВФ$, характеризующих влияние указанных факторов. Описаны некоторые общие закономерности влияния этих факторов на равновесия экстракции и на избирательность, найденные с помощью линейных корреляций.

Библиография — 125 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1730
II. Использование закона действия масс и расчет констант экстракции—первая ступень «уплотнения» и анализа информации об экстракционных равновесиях	1731
III. Линейные соотношения свободных энергий (ЛСЭ) как средство дальнейшего обобщения данных о константах экстракции	1733
IV. Анализ на основе ЛСЭ закономерностей изменения свойств экстракционных систем под влиянием различных факторов	1747

I. ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия колоссально возрос и продолжает увеличиваться объем информации по вопросам экстракции. Всего опубликовано около десяти тысяч работ¹, причем за последние пять лет число ежегодных публикаций удвоилось²; в настоящее время каждый год публикуется не менее тысячи работ³. Одно перечисление систем, для которых исследованы экстракционные равновесия, занимает сотни страниц^{4, 5}. Вместе с тем до последнего времени, несмотря на достигнутые успехи в выяснении общих закономерностей экстракции и сделанные обобщения, позволяющие объяснять и качественно прогнозировать многие свойства экстракционных систем, имеющийся экспериментальный материал недостаточно систематизирован.

Одним из важных путей к облегчению использования обширной информации по экстракции является создание справочников⁶⁻⁸ и включающих справочный материал монографий^{4, 5}. Однако громоздкость справочного материала, включающего описание непосредственно всех данных по коэффициентам распределения для различных систем в различных условиях, ограничивает возможность создания достаточно полных справочников при сохранении их приемлемого объема. Это вы-

зывает настоятельную необходимость «уплотнения» данных в области экстракции, т. е. преобразования содержания накопленной информации на основе выявленных (особенно за последнее десятилетие) общих закономерностей. Как указывает Сухотин⁹, уплотнение знаний приводит к тому, что частное знание, выводимое из более общего знания, можно уже не удерживать в объеме памяти, а сокращать; при этом количество знаковых средств, фиксирующих информацию, уменьшается без ущерба для количества информации.

Цель настоящего обзора — рассмотреть основные результаты работ, посвященных уплотнению и анализу информации в области экстракции (в частности, экстракционных равновесий), и попытаться оценить некоторые возможные пути, особенно применение линейных соотношений свободных энергий для дальнейшего развития исследований в этом направлении.

II. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС И РАСЧЕТ КОНСТАНТ ЭКСТРАКЦИИ — ПЕРВАЯ СТУПЕНЬ «УПЛОТНЕНИЯ» И АНАЛИЗА ИНФОРМАЦИИ ОБ ЭКСТРАКЦИОННЫХ РАВНОВЕСИЯХ

Наиболее значительный шаг к уплотнению информации в области экстракции был сделан впервые около 20 лет назад Фоминым и его сотрудниками^{10–13}, заложившими основы нового научного направления — математического описания процессов экстракции, исходя из рассмотрения этих процессов как химических реакций, подчиняющихся закону действия масс (ЗДМ). Создание математической модели распределения на основе ЗДМ в принципе позволяет для каждой данной серии типа экстрагент — разбавитель — водный раствор кислоты (или соли) — соединение извлекаемого элемента заменить массив данных о коэффициентах распределения при различных концентрациях компонентов единственной величиной — константой экстракции в сочетании с уравнением математической модели.

В многочисленных работах, следовавших за основополагающими исследованиями^{10–13}, простейшие математические модели, имеющие большое практическое значение, но приложимые к ограниченному диапазону концентраций, создавались на основе ЗДМ в концентрационной форме. Математическое описание равновесий экстракции на основе ЗДМ позволило: 1) определять стехиометрию реакций экстракции, анализируя зависимости коэффициентов распределения от количественного состава фаз («метод разбавления», основанный на уравнениях, вытекающих из ЗДМ); 2) получать информацию о комплексообразовании, ассоциации, изменениях коэффициентов активности и других явлениях в растворах на основании анализа отклонений от распределения, предсказываемого ЗДМ. Многочисленные отклонения от ЗДМ не привели к отрицанию применимости этого закона для описания равновесий экстракции, а рассматриваются как результат влияния на идеальное распределение определенных взаимодействий в системе.

Поскольку для широкого диапазона концентраций ЗДМ в концентрационной форме в общем случае не соблюдается (вследствие неучтенного комплексообразования компонентов и отклонений величин их активностей от концентраций), то могут не соблюдаться и выведенные из такой формы ЗДМ модели. Это вызвало необходимость разработки применимых в более широком диапазоне концентраций моделей, учитывающих комплексообразование и отклонения активностей компонентов от их концентраций.

Расширение диапазона применения моделей осуществляется двумя путями: а) введением в используемые формулы, включающие независимую от концентраций компонентов термодинамическую константу экстракции, величин коэффициентов активности* каждого из компонентов системы и коэффициентов, характеризующих «закомплексованность» компонентов¹⁴, или б) без введения указанных выше коэффициентов, но с использованием зависящих от состава раствора значений «кажущейся константы экстракции» (эти значения рассчитывают на основе эмпирических уравнений, аппроксимирующих зависимость этой константы от ионной силы раствора).

Развитие первого направления зависит от развития теории растворов, так как требует разработки методов прогнозирования и теоретического расчета величин коэффициентов активности компонентов в относительно концентрированных растворах электролитов. В решении этой задачи достигнуты определенные успехи¹⁴⁻¹⁶. Однако предстоит еще большая работа, прежде чем эта проблема будет решена достаточно полно. Для развития второго направления необходимо только накопление экспериментальных данных по распределению в широком диапазоне концентраций компонентов и нахождение эмпирических уравнений, наиболее точно согласующихся с экспериментальными данными. К числу работ этого типа относятся исследования¹⁸⁻²¹, имеющие в основном практическую направленность (для расчетов противоточного распределения). Для обобщений в области химии экстракционных равновесий, очевидно, более приемлемы термодинамические или хотя бы эффективные константы, рассчитываемые в рамках первого подхода.

Громоздкость расчетных формул, необходимых для определения коэффициентов активности компонентов¹⁴⁻¹⁶, а также трудоемкость аппроксимации экспериментальных данных для нахождения «кажущихся констант» экстракции, длительное время препятствовали широкому распространению этих методов. Поэтому основанные на ЗДМ математические модели пока созданы лишь для относительно небольшого числа из множества исследованных экстракционных систем — для наиболее простых или имеющих наибольшее практическое значение; константы экстракции рассчитаны только для нескольких сотен систем. Однако в последнее время возникла возможность более широкой разработки математических моделей и «уплотнения» данных о коэффициентах распределения до уровня данных о константах экстракции, обеспечиваемая применением ЭВМ. Использование ЭВМ позволяет проводить серийные расчеты экстракционных равновесий (даже на основании весьма громоздких формул) быстро и с малыми затратами труда^{22, 23}.

Можно ожидать, что совершенствование математических моделей распределения, разработка и широкое применение соответствующих программ расчета на ЭВМ приведет к более систематическому «уплотнению» данных по распределению при различных концентрациях компонентов и к преобразованию их для каждой серии не отличающихся по природе компонентов систем к единственной величине — константе экстракции. Такая тенденция подтверждается изданием в 1974 г. справочника²⁴ по константам экстракционных равновесий.

За последнее десятилетие проделана большая работа и на следующих, более высоких, ступенях иерархии исследований, направленных на уплотнение информации в области экстракции. Проводится обобще-

* В некоторых случаях коэффициенты активности определяют экспериментально¹⁷ на основании данных по экстракции.

ние данных о факторах, влияющих на величину констант экстракции при изменениях не только концентраций, но и природы компонентов системы. Создаются математические модели, описывающие массивы констант экстракции для разных серий систем, различающихся природой компонентов; эти модели включают меньшее число констант — параметров, характеризующих только природу компонентов. Если на первой ступени указанной иерархии основой для обобщений явился ЗДМ, то для следующих ступеней наибольшее распространение получают²⁵ уравнения на основе линейных соотношений свободных энергий (ЛСЭ). Проведение обобщений на более высоких ступенях стало возможным, несмотря на незавершенность разработки первой ступени, поскольку во многих случаях (когда распределяется только один компонент) коэффициенты распределения элементов D , измеряемые в пределах серии при одинаковых количественных составах фаз, пропорциональны константам экстракции K , что позволяет проводить сравнение значений D вместо K . Уравнения, основанные на ЛСЭ, уже в течение длительного времени применялись в теоретической органической химии^{26, 27}, откуда были перенесены в область экстракционной химии.

III. ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЭНЕРГИЙ (ЛСЭ) КАК СРЕДСТВО ДАЛЬНЕЙШЕГО ОБОБЩЕНИЯ ДАННЫХ О КОНСТАНТАХ ЭКСТРАКЦИИ

1. Предшествовавший опыт применения ЛСЭ в химии

Уравнение, основанное на принципе ЛСЭ, впервые широко использовано в 1940 г. Гамметом²⁸ для обобщения материала о влиянии строения органических соединений на константы равновесия и скорости различных реакций.

Гаммет установил, что для серий различных органических реакций справедливо соотношение

$$\lg K = \lg K_0 + \rho \Sigma \sigma, \quad (1)$$

где K — константы равновесия или скорости однопипных (с одним реакционным центром в пределах серии) реакций, при различных присоединенных к бензольному ядру заместителей; σ — параметры, характеризующие влияние природы данного заместителя и не зависящие от типа реакционной серии; K_0 и ρ — величины, не зависящие от типа заместителя и постоянные для данной реакционной серии. Величину ρ иногда называют²⁶ коэффициентом чувствительности, так как она показывает, насколько сильно изменяется K в пределах серии под влиянием изменения σ .

В дальнейшем наряду со шкалой параметров σ , характеризующих влияние заместителей на присоединенный через бензольное кольцо реакционный центр, была предложена шкала параметров σ^* — для заместителей, присоединенных непосредственно к реакционному центру, σ_F ³⁰ (для заместителей, присоединенных к атому фосфора) и некоторые другие шкалы для различных типов индукционных эффектов. Наряду со шкалами σ , характеризующими электронные эффекты заместителей, предложены также шкалы^{31–33} параметров E_s и E_N , характеризующих стерические эффекты.

Позднее уравнения типа (1) нашли применение для количественного описания влияния на органические реакции не только строения соединений, но и ряда других факторов. Было предложено несколько параметров (например, E_T), характеризующих влияние природы раствори-

теля²⁶ (уравнения вида $\lg K = \lg K_0 + aE_T$). Влияние природы уходящей группы оценивалось с помощью параметров нуклеофильности H и уравнений вида $\lg K = \lg K_0 + bH$ и т. п. Подробный обзор применений ЛСЭ в органической химии дан в монографиях²⁶ и³⁰.

Освоенные на ЛСЭ закономерности за последнее десятилетие найдены и в неорганической химии. Так, найдены линейные корреляции между логарифмами констант диссоциации кислот и логарифмами констант устойчивости образуемых их анионами комплексов с катионами металлов^{34, 35-41}.

По существу ЛСЭ являются также основой метода сравнительных расчетов физико-химических свойств неорганических соединений, используемого в работах⁴²⁻⁴⁴.

2. Применение ЛСЭ в области экстракции

Начиная с 1964—1965 гг., широкая применимость уравнений типа (1) для описания и анализа закономерностей органической химии привлекла внимание исследователей, работающих в области экстракции. Были сделаны попытки распространить применение ЛСЭ для количественного описания влияния различных факторов на константы экстракционного равновесия^{25, 45}.

Влияние строения экстрагента. В первую очередь было предложено использовать ЛСЭ для прогнозирования экстракционной способности экстрагентов нуклеофильного типа, т. е. таких экстрагентов ($S:$), которые образуют экстрагируемый комплекс с извлекаемым электрофильным соединением (A) — кислотой или солью металла — благодаря донорно-акцепторному взаимодействию типа $S \rightarrow A$ ^{46, 47}. Очевидно, прочность экстрагирующихся соединений типа $S \rightarrow A$ и соответственно значения константы экстракции (при достаточно высокой гидрофобности экстрагента) должны быть тем выше, чем выше подвижность электронной пары на функциональной группе молекулы экстрагента, т. е. чем выше основность последнего. Для серии экстрагентов с одинаковой функциональной группой, например для эфиров фосфорной кислоты $(RO)_3PO$, можно ожидать увеличения экстракционной способности при росте положительных индукционных эффектов заместителей R и при снижении стерических препятствий со стороны этих заместителей образованию соединений типа $(RO)_3PO \rightarrow A$. Поэтому естественно было предположить, что константы экстракции данного вещества A для серии экстрагентов с переменными заместителями и неизменной функциональной группой должны быть связаны уравнениями типа (1) с параметрами, характеризующими индукционные или стерические эффекты заместителей. Такое предположение было высказано впервые в 1964—1965 гг. независимо в работах⁴⁸⁻⁵¹ применительно к фосфорорганическим экстрагентам, и в⁴⁶ — применительно к экстракции аминами. Экспериментальную проверку провели вначале для таких серий экстрагентов, в которых изменение заместителей, различающихся индукционными эффектами, не приводило к существенным изменениям стерических препятствий взаимодействию экстрагента с извлекаемым соединением. В некоторых случаях выбирали такие серии, в которых ожидаемые изменения индукционных эффектов были бы очень высоки и значительно превосходили возможное влияние стерических эффектов. Для таких серий получено удовлетворительное соблюдение линейных зависимостей логарифмов констант экстракции от

ТАБЛИЦА 1

Параметры, характеризующие индукционные и стерические эффекты заместителей *

№ п. п.	Радикал	σ^*	σ_F	E_s^*	№ п. п.	Радикал	σ^*	σ_F	E_s^*
1	H	0,49	0,00	1,24	33	C ₆ H ₅	0,60	-0,48	(-0,79)
2	CH ₃	0,00	-0,96	0,00	34	C ₆ H ₅ CH ₂	0,22	-0,69	-0,38
3	C ₂ H ₅	-0,10	-1,10	-0,01	35	C ₆ H ₅ (CH) ₂	0,07	-1,06	-0,38
4	C ₃ H ₇	-0,115	-1,18	-0,04	36	C ₆ H ₅ (CH) ₃	0,02	—	-0,43
5	C ₄ H ₉	-0,13	-1,22	-0,10	37	C ₆ H ₅ (CH)C ₂ H ₅	0,03	—	-0,28
6	изо-C ₄ H ₉	-0,13	-1,30	-0,93	38	C ₆ H ₅ (CH)CH ₃	0,12	—	-0,51
7	C ₆ H ₁₁	-0,16	-1,21	-0,15	39	C ₆ H ₅ O	0,64	—	—
8	изо-C ₆ H ₁₁	-0,16	-1,27	-0,40	40	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	—	-0,59	—
9	C ₆ H ₁₃	-0,15	-1,21	-0,21	41	m-CH ₃ OC ₆ H ₄	—	-0,53	—
10	C ₇ H ₁₅	-0,15	-1,28	-0,29	42	n-CH ₃ C ₆ H ₄	—	-0,22	—
11	C ₈ H ₁₇	-0,16	-1,11	-0,33	43	m-CH ₃ C ₆ H ₄	—	-0,66	—
12	изо-C ₈ H ₁₇	-0,16	—	-0,39	44	n-ClC ₆ H ₄	(-0,67)	-0,29	(-1,24)
13	C ₉ H ₁₉	-0,16	—	-0,35	45	m-ClC ₆ H ₄	—	-0,22	—
14	C ₁₀ H ₂₁	-0,16	—	-0,37	46	n-BrC ₆ H ₄	—	-0,25	—
15	C ₁₂ H ₂₅	-0,165	-1,24	-0,40	47	m-BrC ₆ H ₄	—	-0,23	—
16	C ₁₄ H ₂₉	-0,16	—	-0,43	48	n-CF ₃ C ₆ H ₄	—	-0,11	—
17	C ₁₆ H ₃₃	-0,16	—	-0,46	49	m-CF ₃ C ₆ H ₄	—	-0,15	—
18	C ₁₈ H ₃₇	-0,16	—	-0,50	50	(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	—	-0,68	—
19	CH ₃ O	—	-0,12	—	51	1,1,3,3-Тетра- метилбутил	(-0,16)	—	(-0,81)
20	C ₂ H ₅ O	—	-0,21	—	52	1,1,1-Триалкил- метил **	-0,16	—	-1,78
21	C ₃ H ₇ O	—	-0,32	—	53	2-Бутилгексил	(-0,16)	—	(-1,34)
22	C ₄ H ₉ O	—	-0,41	—	54	1-Изобутил-3,5- диметил-гек- сил	(-0,16)	—	(-1,38)
23	C ₅ H ₁₁ O	—	-0,39	—	55	n-C ₃ H ₅ OC ₆ H ₄	(0,28)	—	(-0,64)
24	C ₆ H ₁₃ O	—	-0,40	—	56	R ₂ P(O)CH ₂	0,56	—	—
25	C ₇ H ₁₅ O	—	-0,45	—	57	Rh ₂ P(O)CH ₂	0,58	—	—
26	C ₈ H ₁₇ O	—	-0,50	—	58	Цикло-C ₆ H ₁₁ NH	—	(1,36)	—
27	C ₉ H ₁₉ O	—	-0,52	—	59	C ₆ H ₁₃ NH	—	(1,32)	—
28	C ₁₀ H ₂₁ O	—	-0,46	—	60	C ₄ H ₉ NH	—	(1,33)	—
29	C ₁₂ H ₂₅ O	—	-0,52	—					
30	Цикло-C ₆ H ₁₁	-0,17	-1,19	-0,79					
31	Цикло-C ₆ H ₁₁ CH ₂	-0,06	—	—					
32	Цикло-C ₅ H ₁₁	-0,23	—	-0,51					

* Величины σ^* — по данным^{26, 29, 52, 53, 44, 54-56, E_s⁵². В некоторых работах по экстракции⁴⁸ используются параметры $X=2,07+0,5\sigma^*$; параметры σ_F связаны с σ^* уравнением⁵⁶: $\sigma_F=-0,965+1,97\sigma^*$.}

Величины E_s^* , совпадающие с соответствующими параметрами⁵², подчеркнуты; величины, проверенные на малом числе систем, в этой и в последующих таблицах взяты в скобки.

** Суммарное число углеродных атомов в трех алкильных цепочках равно 13.

$\Sigma\sigma$ заместителей. В табл. 1 приведены использованные для корреляций величины параметров σ заместителей; в табл. 2 перечислены найденные корреляции для констант равновесия реакций экстракции, приводящих к образованию следующих экстрагирующихся соединений (здесь и далее рассматриваются константы равновесия реакций образования солятов из молекул экстрагента и полностью диссоциированных неорганических соединений): R₃NHNO₃ (I), R₂SO·HNO₃ (II); RPO·HNO₃ (III); R₂N(CO)CH₃·HNO₃ (IV); R₃NHNO₃·HNO₃ (V); R_iNH_{4-i}·HCl (VI); UO₂(NO₃)₂·2R₂SO (VII); UO₂(NO₃)₂·2R₃PO (VIII); UO₂(NO₃)₂·3[R₂P(O)O]₂CH₂ (IX); UO₂(NO₃)₂·R₃NHNO₃ (X); UO₂Cl₂·2R₃PO (XI); UO₂[R₂P(O)O]₂ (XII); Pu(NO₃)₄·2R₃PO (XIII); Pu(NO₃)₄·2(R₃NHNO₃) (XIV); Ce[R₂P(O)O]₃ (XV); (R₃NH)₂M(NO₃)₅, M=Am, Cm, Es (XVII); MCl₂·2R₃NHCl, M=Co, Zn (XVII); MCl₄·2R₃NHCl, M=Pu, Np, (XVIII); Np(NO₃)₄·2R₃NHNO₃ (XIX).

ТАБЛИЦА 2

Сокращенные выражения констант равновесия для серий однотипных реакций экстракции (в пределах серии изменяется только природа заместителей в молекулах экстрагента)

Сольват *	Заместитель ** R в молекуле экстрагента	Разбавитель	Выражения *** для $\lg K$	Ссылки
(I)	$(9)_3, (11-15)_3, (2,11,11), (34,11,11), (34,34,11-13), (9,9,34)$	о-ксилол	$5,0-3,5 \Sigma \sigma^* + 1,55 \Sigma E_s^*$	52, 57
(II)	$(10)_2, (33)_2, (42)_2, (14,34)$	$\begin{cases} C_6H_6 \\ CCl_4 \\ CHCl_3 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,63-0,92 \Sigma \sigma^* \\ -1,03-0,68 \Sigma \sigma^* \\ -1,49-0,55 \Sigma \sigma^* \end{cases}$	58
(III)	$(7)_3, (9)_3, (12)_3, (28)_3, (28)_3, (11,11,26), (7,7,19)$	$\begin{cases} C_6H_6 \\ CCl_4 \\ CHCl_3 \end{cases}$	$\begin{cases} -1,48-0,66 \Sigma \sigma_\phi \\ -1,68-0,58 \Sigma \sigma_\phi \\ -2,43-0,58 \Sigma \sigma_\phi \end{cases}$	58, 59
	$(11)_3, (22)_3, (58-60)_3, (8,8,2), (58,22,22), (58,25,25)$	CHCl ₃	$-2,13-0,56 \Sigma \sigma_\phi$	60
	$(11)_3, (33)_3, (56-57,33,33), (56,11,11), (56,5,5), (3,33,33)$	C ₂ H ₄ Cl ₂	$0,827-0,524 \Sigma \sigma^*$	61
(IV)	$(11)_2, (14-15)_2$	о-ксилол	$0,73+1,57 \Sigma \sigma^* +$	62
(V)	$(10-11)_3, (14-18)_3, (32)_3, (15,15,34), (13,13,34), (4-5,11,11), (32,14,14), (38,11,11)$	о-ксилол	$-0,22-0,27 \Sigma \sigma^* + 0,78 \Sigma E_s^*$	52
(VI)	$(11)_3, (15)_3, (13,13,34), (1,14,15), (2,2,18), (1,15,51), (1,12,52-54), (1,1,52)$	толуол	$6,46-0,76 \Sigma \sigma^* + 1,93 \Sigma E_s^*$	52
(VII)	$(10)_2, (38)_2, (42)_2, (14,32)$	$\begin{cases} C_6H_6 \\ CCl_4 \\ CHCl_3 \end{cases}$	$\begin{cases} 2,68-1,55 \Sigma \sigma^* \\ 2,19-1,31 \Sigma \sigma^* \\ 1,48-0,88 \Sigma \sigma^* \end{cases}$	63, 64
(VIII)	$(11)_3, (22)_3, (26)_3, (11,26,26)$	$\begin{cases} C_6H_6 \\ CCl_4 \\ CHCl_3 \end{cases}$	$\begin{cases} -0,68-2,36 \Sigma \sigma_\phi \\ -1,30-2,19 \Sigma \sigma_\phi \\ -2,73-1,98 \Sigma \sigma_\phi \end{cases}$	63, 64
	$(58-60)_3, (25,25,58), (22,22,58), (22,58,58)$	CHCl ₃	$-0,928- \Sigma \sigma_\phi$	65
(IX)	$(16)_4, (30)_4, (42-50)_4$	CHCl ₃	$7,34-0,66 \Sigma \sigma_\phi$	66
(X)	$(10-15)_3, (1,1,14), (1,11,11), (1,14,14), (1,15,15), (11)_4$	CCl ₄	$1,0-1,95 \Sigma \sigma^*$	67
(XI)	$(11)_3, (22)_3, (11,11,26), (2,23,23)$	CCl ₄	$0,2-0,92 \Sigma \sigma^*$	68, 69
(XII)	$(5)_2, (7)_2, (9-14)_2, (19-29)_2, (25,34), (22,26)$	C ₆ H ₆	$2,96-0,80 \Sigma \sigma_\phi$	54
(XIII)	$(5)_3, (22)_3, (3-4,22,22), (7,22,22), (34,22,22), (2,28,28), (5,5,22)$	CCl ₄	$1057-2544 \Sigma \sigma^* + 120 \Sigma E_s^*$	49
(XIV)	$(11-18)_3, (2,14,14), (32,14,14), (34,18,18), (34,34,16-17), (34-36,15,15), (2,34,18), (38,11,11)$	о-ксилол	$7,98-0,40 \Sigma \sigma^* + 2,24 \Sigma E_s^*$	70
	$(11-16)_3, (34,34,11)$	CCl ₄	$7,56-0,77 \Sigma \sigma^* + 2,45 \Sigma E_s^*$	70
(XV)	$(5-6)_2, (9-14)_2, (19-29)_2, (33)_2, (29,25), (22,26)$	C ₆ H ₆	$2,97+2,55$	64
(XVI)	$(11)_3, (14-16)_3, (2-10,11,11), (33,11,11), (55,11,11), (33,33,14), (5,2,14), (2,14,7), (2,14,8), (2,14,14)$	ксилол	$-0,21-1,06 \Sigma \sigma^* + 1,02 \Sigma E_s^* (Am) - 0,60-1,25 \Sigma \sigma^* + 0,99 \Sigma E_s^* (Cm) - 0,55-2,28 \Sigma \sigma^* + 1,04 \Sigma E_s^* (Es)$	71-73
(XVII)	$(11,11,4), (11,11,34-36)$	n-ксилол	$0,20-1,6 \Sigma \sigma^* (Co)$	5
		n-ксилол	$1,05-0,95 \Sigma \sigma^* (Zn)$	
(XVIII)	$(14-18)_3$	CCl ₄	$0,95-0,15 \Sigma \sigma^* (Zn)$	70
		о-ксилол	$5,8-8,0 \Sigma E_s^* (Pu)$	
			$5,1-19,0 \Sigma E_s^* (Np)$	
(XIX)	$(11)_3, (14-17)_3$	о-ксилол	$8,27+2,9 \Sigma E_s^*$	5

* Обозначения сольватов (указанных римскими цифрами) и приводящих к их образованию реакций даны в тексте (стр. 1735).

** Заместители обозначены порядковыми номерами, приведенными в табл. 1; индекс внизу обозначает число заместителей в молекуле.

*** В случаях (I)-(XII) приведены выражения для $\lg K$, (XIII) — для ΔG , в остальных — для $\lg D$, определенные в стандартных условиях для каждой серии.

В табл. 2 величины констант для примерно 400 рассмотренных экстракционных систем выражены с помощью 36 корреляционных уравнений. Как будет показано в разд. IV, ценность этих уравнений состоит не только в сокращенном выражении информации, но также в возможности выявления новых закономерностей, а также прогнозирования экстракционной способности еще не исследованных соединений.

По аналогии с органической химией, можно ожидать также соблюдения линейных корреляций между логарифмами констант экстракции и стерическими константами заместителей для серий, в которых индукционные эффекты заместителей изменяются мало. Такие корреляции также получены в ряде работ⁷⁰. Корреляции охватывали бы более широкий круг экстрагентов, если бы они связывали $\lg K$ одновременно с σ^* и E_s . Однако только небольшая часть имеющихся данных обработана в виде уравнений $\lg K = f(\sigma^*, E_s)$. Это объясняется главным образом отсутствием до последнего времени достаточно полной шкалы параметров E_s и частично недостаточностью количества измеренных констант для извлечения экстрагентами различного строения. Попытка расширения шкалы E_s сделана недавно в работе⁵². Проведенный анализ показал, что известные значения E_s для алкильных радикалов от CH_3 до C_6H_{13} явно не соответствуют экспериментальным результатам по экстракции. Например, в аминах типа $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NR}$ при замене алкильной группы R в последовательности CH_3 , C_2H_5 , ..., C_6H_{13} , C_8H_{17} экстракционная способность монотонно убывает; логарифмы констант экстракции линейно зависят от числа углеродных атомов в радикале. При этом параметры E_s сначала растут от CH_3 до C_4H_9 , затем уменьшаются до C_6H_{13} , после чего снова возрастают. Это вызвало необходимость разработать специальную шкалу стерических параметров E_s^* , полученных из данных по экстракции. За основу приняты известные величины E_s для атомов водорода, радикалов CH_3 , C_8H_{17} и некоторых других (в этой части шкала E_s^* совпадает со шкалой E_s)⁵².

Из табл. 2 видно, что для одинаковых серий систем с различными разбавителями зависимость $\lg K$ от σ выражается различными уравнениями; поэтому для дальнейшего уплотнения информации необходимо рассмотреть возможности составления уравнения ЛСЭ, учитывающих также влияние природы разбавителей.

Влияние природы разбавителя. Впервые наличие линейной корреляции между логарифмами констант экстракции и параметрами, характеризующих природу разбавителя, показано⁷⁴ в 1967 г. Однако большинство разбавителей, для которых к этому времени в органической химии были разработаны соответствующие параметры⁷⁵, растворимы в воде. Поэтому авторы⁷⁴ разработали новую шкалу параметров, приложимую к разбавителям, наиболее часто применяемым при экстракции. Соответствующие параметры были названы ВР (сокращенно — влияние разбавителя). Соблюдение уравнения типа $\lg K = \lg K_0 + a \text{ ВР}$ показано в работе⁷⁴ на примере 16 серий экстракционных систем (большинство серий включали по 20—25 разбавителей). Вскоре соблюдение ЛСЭ при учете влияния природы разбавителя было продемонстрировано также в работе⁴⁵. В дальнейшем применимость ЛСЭ к прогнозированию влияния природы разбавителя экспериментально установили для большого числа систем⁵. Значения параметров ВР приведены в табл. 3; в табл. 4 суммированы найденные корреляции для реакций экстракции, приводящих к образованию следующих экстрагирующихся соединений: (дигептилсульфоксид)· HNO_3 (XX); триоктилфосфиноксид· HNO_3 (XXI); (триоктилфосфиноксид)₂· HClO_4 (XXII); (триоктилфосфиноксид)₂· HReO_4 (XXIII); (триоктилфосфиноксид)₂· HAuCl_4 (XXIV); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3 \cdot$

ТАБЛИЦА 3

Значения параметров ВР

№ п.п.	Разбавитель	ВР	№ п.п.	Разбавитель	ВР
1	Циклогексан	0,50	22	85% <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ +15% CHCl ₃	-1,12
2	Циклогексан+C ₆ H ₆ (1:1)	0,20	23	80% <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ +20% CHCl ₃	-1,47
3	<i>n</i> -(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	0,10	24	90% <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀ +10% CHCl ₃	-0,75
4	<i>n</i> -(C ₂ H ₅) ₂ C ₆ H ₄	0,12	25	85% <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀ +15% CHCl ₃	-1,07
5	(C ₂ H ₅) ₃ C ₆ H ₃	(-0,26)	26	80% <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ +20% C ₈ H ₁₇ OH	-2,20
6	<i>o</i> -(<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₂ C ₆ H ₄	0,25	27	Циклогексан+1% C ₈ H ₁₇ OH	(0,53)
7	<i>o</i> -Ксилол	0,12	28	Циклогексан+2% C ₈ H ₁₇ OH	(0,57)
8	Толуол	0,03	29	Циклогексан+3% C ₈ H ₁₇ OH	0,43
9	Бензол	0,00	30	Циклогексан+4% C ₈ H ₁₇ OH	(0,38)
10	Хлорбензол	-0,15	31	Циклогексан+6% C ₈ H ₁₇ OH	(0,30)
11	Бромбензол	-0,30	32	Циклогексан+10% C ₈ H ₁₇ OH	(0,23)
12	Бромбензол+CCl ₄ (1:1)	-0,50	33	Циклогексанон	(0,3)
13	Хлороформ	-1,52	34	<i>n</i> -Гексан+4% C ₈ H ₁₇ OH	(0,12)
14	95% C ₆ H ₆ +5% CHCl ₃	-0,40	35	Анизол	(0,18)
15	90% C ₆ H ₆ +10% CHCl ₃	-0,65	36	Бромциклогексан	(-0,45)
16	85% C ₆ H ₆ +15% CHCl ₃	-0,90	37	1,2-Дихлорэтан	(-1,75)
17	80% C ₆ H ₆ +20% CHCl ₃	-1,20	38	Нитробензол	(0,86)
18	90% <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ +10% CHCl ₃	-0,77	39	Октан	(0,20)
19	85% <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ +15% CHCl ₃	-1,23	40	Четыреххлористый углерод	-0,60
20	80% <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ +20% CHCl ₃	-1,40	41	Бутилбензол	(-0,22)
21	90% <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂ +10% CHCl ₃	-0,80	42	95% C ₆ H ₆ +5% C ₁₀ H ₂₁ OH	(-0,20)

ТАБЛИЦА 4

Сокращенные выражения констант равновесия для серий однотипных реакций экстракции (в пределах серии изменяется только природа разбавителя)

Сольват *	Разбавитель **	Выражение для lg K ***	Ссылки	Сольват	Разбавитель	Выражение для lg K	Ссылки
(XX)	9,13,40	0,10+0,45BP	76	(XXXIIa)	1-26,40	0,25+1,00BP	74
(XXI)	9,12,40	0,83+0,74BP	77	(XXXIIб)	»	1,17+1,10BP	»
(XXII)	9,12,40	2,50+1,29BP	77	(XXXIIв)	»	0,10+1,20BP	»
(XXIII)	9,13,39,40	3,0+1,4BP	78	(XXXIIг)	»	0,78+1,02BP	»
				(XXXIIд)	»	0,85+1,13BP	»
(XXIV)	1,9,13,40	6,3+1,2BP	78	(XXXIIа)	1,6-9,33	0,12+2,50BP	84
(XXV)	2,3,8,10,12-17,23-26,40	а) 0,27+0,9BP б) -0,63+1,4BP	79	(XXXIIб)	»	0,12+3,20BP	»
				(XXXIV)	1-26,40	-0,80+1,20BP	74
				(XXXV)	1-26,40	0,50+1,27BP	74
(XXVI)	2,3,8,9,11,41	0,45+1,66BP	80	(XXXVI)	1,2,9,14-16,22,23	0,20+1,15BP	74
(XXVII)	3,9,11,40	-0,96+0,09BP	81	(XXXVII)	9,14-16,22,23	1,00+1,67BP	74
(XXVIII)	2,3,10,17	-0,86+0,17BP	81				
(XXIX)	1,9,40	-3,9+0,48BP	81	(XXXVIII)	1,9,14-16	0,50+0,87BP	74
(XXXa)	9,11,40	-0,32+0,65BP	82	(XXXIXa)	1,30+1,14BP	1,30+1,14BP	74
(XXXб)	»	-0,42+0,65BP	»	(XXX(Xб)	»	-0,50+0,24BP	»
(XXXв)	»	-0,52+0,65BP	»	(XLa)	1,8-10,40	1,90+0,89BP	74
(XXXIa)	8-9,42	1,25+2,5BP	83	(XLб)	»	1,50+0,40BP	»
(XXXIв)	»	1,15+3,0BP	»	(XLIa)	1,9,40	1,80+0,33BP	74
				(XLIб)	»	-0,20+2,60BP	»

* Обозначения сольватов (указанных римскими цифрами) и приводящих к их образованию реакций даны в тексте (стр. 1739).

** Разбавители обозначены порядковыми номерами, приведенными в табл. 3.

*** В случаях (XX) — (XXIV), (XXVII) — (XXIX) приведены выражения для lg K, в остальных — для lg D, измеренных в одинаковых для каждой серии условиях.

$\cdot\text{NH}_2\text{M}(\text{NO}_3)_6$, $\text{M}=\text{Pu}$ (а), Th (б) (XXV); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{Bi}(\text{NO}_3)_5$ (XXVI); $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{NHNO}_3]\cdot\text{HNO}_3$ (XXVII); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NHNO}_3]\cdot\text{HNO}_3$ (XXVIII); $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{N}]\text{HCl}$ (XXIX); (диоксилацетамид) $\cdot\text{HNO}_3$ (XXXа), дидецилацетамид $\cdot\text{HNO}_3$ (XXXб); дилаурилацетамид HNO_3 (XXXв); (диалкилацетамиды C_8-C_{12}) HNO_3 (XXXг), (диизобутилоктиламин $\text{H})_2\cdot\text{M}(\text{NO}_3)_5$, $\text{M}=\text{Nd}$ (XXXIа), Dy (XXXIб), (амин $\text{H})_2\cdot\text{ZnCl}_2$, амин $=(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$ (XXXIIа), $(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3\text{N}$ (XXXIIб), $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3$ (XXXIIв), LA-1 (XXXIIг), LA-2 (XXXIIд); $[(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{NH}]_2\text{Am}(\text{NO}_3)_5$ (XXXIIIа), $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{Am}(\text{NO}_3)_5$ (XXXIIIб); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{ZnBr}_4$ (XXXIV); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{CoCl}_4$ (XXXV); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]\text{FeCl}_4$ (XXXVI); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$ (XXXVII); $[(\text{изо}-\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{PO}]_2\cdot\text{FeCl}_3$ (XXXVIII); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (XXXIXа); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}_2]\text{UO}_2\text{Cl}_4$ (XXXIXб); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{CoCl}_4$ (XLa); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\cdot\text{NH}_2]_2\text{CoCl}_4$ (XLб); $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]\text{M}(\text{SCN})_4$, $\text{M}=\text{Am}$ (XLIа), Ce (XLIб).

Из табл. 4 видно, что зависимость $\lg K$ от BP типа уравнения (1) подтверждена более чем на 200 системах. Особенностью этих систем было то, что извлекались микроконцентрации элементов или концентрации, малые по сравнению с концентрацией экстрагента; при этом концентрация экстрагента была мала по сравнению с концентрацией разбавителя. Вторая особенность — отсутствие одновременной экстракции кислоты и соли металла, т. е. в системе распределялся один компонент; в этих случаях измеряемые при одинаковых условиях величины коэффициентов распределения элемента для данной серии пропорциональны константам экстракции, и корреляции соблюдаются также для коэффициентов распределения, измеряемых в стандартных условиях. Для систем, в которых наряду с солью металла заметно извлекается кислота, корреляция между коэффициентами распределения и от BP не должна соблюдаться. В таких сериях можно ожидать только соблюдения корреляций между $\lg K$ и BP .

Рассмотрение некоторых уравнений, связывающих величины $\lg K$ с параметрами σ заместителей (табл. 2) для серий, различающихся природой разбавителя ((II), (III), (VII), (VIII), (XVII)), показывает, что входящие в уравнения константы и коэффициенты чувствительности также могут быть представлены в виде линейных функций параметров BP разбавителя. Это позволяет свести несколько уравнений к одному, учитывающему влияние как строения экстрагента, так и природы разбавителя. Например, данные по экстракции нитрата уранила сульфоксидами различного строения в бензоле, четыреххлористом углеводе и хлороформе (см. (VII), табл. 2) могут быть с высокой точностью выражены⁸⁵ уравнением: $\lg K=2,68-1,55 \Sigma\sigma^*+0,80\text{BP}-0,44\text{BP} \Sigma\sigma^*$. Из трех уравнений (XXXа—в) (табл. 4) видно, что изменение их коэффициентов при изменении строения амида происходит в соответствии с изменениями E_s^* . Расчеты показывают возможность выразить данные для девяти систем (три амида, три разбавителя) в виде одного уравнения $\lg K_{\text{ца}}=0,68+1,00 \Sigma E_s^*+0,065\text{BP}$. В приведенных выше примерах уменьшение количества знаковых средств, выражающих информацию, несущественно; однако эти примеры показывают принципиальный путь дальнейшего уплотнения информации.

Анализ линейных зависимостей $\lg K$ от BP (табл. 4) показывает, что они соблюдаются только для реакций присоединения или образования двойных солей, не связанных со значительными изменениями полярности компонентов. В тех случаях, когда сильно изменяется полярность, например, при экстракции по реакциям нейтрализации или ионного обмена, для количественного описания экспериментальных данных возникает необходимость введения другой шкалы параметров разбавителей⁸¹ так называемой шкалы BP^* (табл. 5). Использование этой шкалы так-

ТАБЛИЦА 5

Значения параметров ВР*

№ п.п.	Разбавитель	ВР *	№ п.п.	Разбавитель	ВР *
1	n-Гексан	-0,6	14	o-Дихлорбензол	2,0
2	n-Гептан	-1,0	15	Хлороформ	4,5
3	n-Октан	-0,9	16	Бромформ	4,0
4	n-Декан	(-1,04)	17	Анизол	2,9
5	2,2,4-Триметилпентан	(-0,8)	18	Хлористый метилен	4,0
6	Циклогексан	0,50	19	Бутиловый эфир	0,8
7	Бензол	2,30	20	Метилизобутилкетон	2,5
8	Толуол	1,80	21	2-Этилгексанол	9,5
9	Триметилбензол	1,45	22	2-Нитропропан	4,3
10	Триэтилбензол	0,95	23	Октан+10% октанола	2,9
11	Четыреххлористый углерод	1,4	24	Додекан+6% октанола	2,3
12	Тетрахлорэтилен	1,1	25	Нитробензол	4,3
13	Хлорбензол	2,7	26	Ксилол	(1,8)

ТАБЛИЦА 6

Сокращение выражения констант равновесия для серий однотипных реакций экстракции (в пределах серии изменяется только природа разбавителя)

Сольват*	Разбавитель **	Выражение для $\lg K$ ***	Ссылки	Сольват	Разбавитель	Выражение для $\lg K$	Ссылки
(XLII)	6,8,11, 23,25	$2,46+1,50BP^*$	81	(LVIII)	6-8,11,15	$0,2+0,3BP^*$	91
(XLIII)	6,7,11,15, 23,25,26	$2,51+1,00BP^*$	81	(LIX)	6-8,15	$0,75+0,3BP^*$	92
(XLIV)	11,15,23, 25-27	$1,75+0,80BP^*$	81	(LX)	6-8,11,15	$-0,75-0,02BP^*$	91
(XLV)	11,15,23, 25-27	$1,70+1,36BP^*$	81	(LXI)	6-8,15	$0,20+0,16BP^*$	91
(XLVI)	6-8,22,25	$3,38+1,44BP^*$	81	(LXII)	2,4,6,7, 9,11,15, 16,18,19, 20,25,26	$2,80-0,56BP^*$	91
(XLVII)	6,7,11, 15,25	$3,15+1,11BP^*$	81	(LXIII)	2,4,6,7, 9,11,15, 16,17,19, 20,25,25	$3,73-0,55BP^*$	
(XLVIII)	6-8,22,25	$5,16+1,45BP^*$	81	(LXIV)	4,6-8	$1,5-0,6BP^*$	91
(XLIX)	6,7,11, 15,25	$3,10+1,34BP^*$	81	(LXV)	4,6,8,15	$-3,1-0,3BP^*$	91
(L)	6,7,11, 15,25	$4,03+1,88BP^*$	81	(LXVI)	6,8,11,15	$3,0-0,35BP^*$	91
(LI)	7,9,10, 12-14	$2,66+1,80BP^*$	81	(LXVII)	4,6-8,21	$0,1-0,1BP^*$	
(LII)	11,15,23, 25,27	$6,81+0,60BP^*$	81	(LXVIII)	4,7,8,15	$-2,3-0,3BP^*$	91
(LIII)	11,15,23, 27	$4,75+0,16BP^*$	81	(LXIX)	4,7,8,15	$-1,2-0,1BP^*$	94
(LIV)	7,15,24-26	$3,05+0,75BP^*$	5	(LXX)	4,7,8,15	$-2,1-0,5BP^*$	94
(LV)	11,15,23, 25-26	$3,15+0,46BP^*$	5	(LXXI)	4,7,8,15	$-4,3-0,7BP^*$	94
(LVI)	11,15,23, 25,26	$2,82+1,35BP^*$	81	(LXXII)	4,7,8,15	$-5,8-0,3BP^*$	94
(LVII)	1,6,10, 12-14, 17,45	$2,60+1,78BP^*$	90	(LXXIII)	4,7,8,15	$-4,3-0,5BP^*$	94
				(LXXIV)	4,7,8,15	$-3,8-0,5BP^*$	94
				(LXXV)	4,7,8,15	$-3,4-0,3BP^*$	94
				(LXXVI)	3,6,7,11, 15	$41,08-0,27BP^*$	95
				(LXXVII)	6,7,15	$5,4-1,4BP^*$	96
				(LXXVIII)	1,6,7,11, 15	$1,34-1,11BP^*$	97
				(LXXIX)	1,6,7,11, 15	$2,82-1,19BP^*$	97

* Обозначения сольватов (указанные римскими цифрами) и приводящих к их образованию реакций даны в тексте (стр. 1741).

** Разбавители обозначены порядковыми номерами, приведенными в табл. 5.

*** В случаях (LVIII), (LIX), (LX), (LXXV) — (LXXVIII) приведены выражения для величин $\lg D$, измеренных в одинаковых для каждой серии условиях.

же позволило найти большое количество корреляций вида $\lg K = \lg K_0 + aBP^*$ (табл. 6) для реакций нейтрализации аминов, приводящих к образованию следующих соединений: $(C_3H_{17})_3NHC1$ (XLII); $(C_{12}H_{25})_3NHC1$ (XLIII); $(C_6H_5CH_2)_2(C_2H_5)NHC1$ (XLIV); $(C_6H_5CH_2) \cdot (C_9H_{19})_2NHC1$ (XLV); $(C_9H_{17})_3NHB\Gamma$ (XLVI); $(C_{12}H_{25})_3NHB\Gamma$ (XLVII); $(C_8H_{17})_3NHI$ (XLVIII); $(C_{12}H_{25})_3NHI$ (XLIX); $(C_{12}H_{25})_2NHSCN$ (L); $(C_{12}H_{25})_3NHClO_4$ (LI); $(C_6H_5CH_2)(C_9H_{19})_2NHClO_4$ (LII); $(C_6H_5CH_2)_2 \cdot (C_{10}H_{21})NHClO_4$ (LIII); $(C_8H_{17})_3NHNO_3$ (LIV); $(C_6H_5CH_2)_2(C_{10}H_{21}) \cdot NHNO_3$ (LV); $(C_6H_5CH_2)(C_9H_{19})_2NHNO_3$ (LVI); для реакций анионного обмена, приводящих к образованию солей типа: $(C_{12}H_{25})_3NHReO_4$ (LVII); $(C_8H_{17})_3NHC1$ (LVIII, LX); $(CH_3)_2(C_{12}H_{25})NTcO_4$ (LIX); $(C_8H_{17})_3NCH_3COOH$ (LXI); для реакций образования из алкилфосфорных кислот их средних солей: диоктилфосфорной с Er^{3+} (LXII) и Tb^{3+} (LXIII); ди-2-этил-гексилфосфорной с Am^{3+} (LXIV), Cr^{3+} (LXV), UO_2^{2+} (LXVI); VO^{2+} (LXVII), Mn^{2+} (LXVIII), Zn^{2+} (LXIX), Cd^{2+} (LXX), Co^{2+} (LXXI), Ni^{2+} (LXXII), Ba^{2+} (LXXIII); Sr^{2+} (LXXN), Cs^+ (LXXV), Ag^+ (LXXVI) средних солей с теноилтрифторацетоном, сольватированных трибутилфосфатом (ТБФ), с Pm^{3+} (LXXVII), Am^{3+} (LXXVIII), Ce^{3+} (LXXIX).

Поскольку показано ¹⁴, что для некоторых серий систем, для которых наблюдаются линейные зависимости $\lg K$ от BP^* , наблюдаются также линейные корреляции $\lg K$ с параметрами растворителя E_T , известными в органической химии, можно ожидать, что параметры шкал BP^* и E_T связаны линейной зависимостью. Действительно, в ⁸⁶⁻⁸⁹ обнаружено, что параметры этих шкал связаны соотношением: $BP^* = -12,4 + 0,43 E_T$. Однако, большинство приведенных в табл. 5 значений BP^* выведено из данных по экстракции для таких разбавителей, для которых параметры E_T неизвестны. Найденная корреляция между BP^* и E_T подтверждена только для небольшого числа разбавителей, для которых известны значения E_T ; поэтому для описания данных по экстракции вероятно целесообразно пользоваться шкалой BP^* .

Как видно из изложенного выше, для различных типов реакций потребовались две различные шкалы параметров разбавителя, каждая из которых применима для широкого круга систем *.

Влияние природы аниона-лиганда. Возможны два типа влияния анион-лигандов (А) на экстракцию, в зависимости от роли этих анионов в образовании экстрагирующихся соединений. Первый тип проявляется в том случае, когда анион является нуклеофильным центром экстрагента, к которому присоединяется извлекаемое соединение, и, следовательно, прочность экстрагируемого соединения определяет нуклеофильность этого аниона. Второй тип проявляется тогда, когда анион не входит в состав экстрагента, а входит только в состав соли, извлекаемой из водной фазы. В этом случае определяющее влияние на экстракционное распределение оказывает энергия гидратации анионов солей, извлекаемых из водной фазы.

В первом случае можно ожидать, что более прочные комплексы образуются с участием более нуклеофильных анионов. Действительно, установлено ⁵, что кислоты, анионы которых отличаются более высокой нуклеофильностью (основностью), лучше извлекаются одноименными солями аминов по реакциям присоединения ** $\text{АминНА} \rightleftharpoons \text{АминНАНА}$

* Правомерность найденных корреляций для описания влияния природы разбавителя на экстракцию недавно обоснована также с точки зрения термодинамики ⁹⁸.

** Для таких систем влияние гидратации анионов в водной фазе, вероятно, является фактором второго порядка, не оказывающим решающего влияния на распределение.

ТАБЛИЦА 7

Значения параметров I^*

№ п. п.	Анион А	H	№ п. п.	Анион А	H
1	Br^-	-6,0	6	CCl_3COO^-	4,6
2	Cl^-	-3,0	7	$\text{CCl}_2\text{HCOO}^-$	3,0
3	F^-	4,9	8	CCl_3COO^-	2,6
4	NO_3^-	0,4	9	SCN^-	1,0
5	CH_3COO^-	6,7	10	CF_3COO^-	2,0

ТАБЛИЦА 8

Сокращенные выражения констант равновесия для серий
однотипных реакций экстракции (в пределах серии
изменяется только природа аниона-лиганда)

Сольват *	Анион **	Выражение для $\lg K$	Ссылка
(LXXX)	1,2,4,6—10	$-1,0+1,07H$	100
(LXXXI)	2,4,6,7,9,10	$-1,65+1,63H$	101
(LXXXII)	1,2,4,9	$6,1+1,4H$	102
(LXXXIII)	1,2,4,9	$5,5+1,4H$	102

* Обозначения сольватов (указанные римскими цифрами) и приводящих к их образованию реакций даны в тексте (стр. 1742).

** Анионы-лиганды А обозначены порядковыми номерами, приведенными в табл. 7.

(например, HNO_3 извлекается сильнее, чем HCl). Ранее в органической химии была разработана шкала параметров Эдвардса³⁰ (H), характеризующих нуклеофильность анионов, относящихся к классу «жестких» оснований. Эти параметры связаны с величинами pK_a соответствующих кислот соотношением $H = pK_a + 1,74$, однако являются более универсальными величинами, так как определены и для наиболее сильных кислот, для которых величины pK_a не имеют смысла. В работе⁹⁹ было высказано предположение о возможности линейной корреляции между логарифмами констант экстракции (для серий реакций экстракции, равновесие которых определяется нуклеофильностью аниона) и параметрами H анионов-лигандов системы. Это предположение было подтверждено вначале^{90, 99} для относительно небольшой серии реакций кислот с одноименными солями аминов, а затем для большого числа реакций кислот¹⁰⁰. Величины параметров нуклеофильности некоторых анионов приведены в табл. 7; линейные корреляции между $\lg K$ и H , найденные для реакций образования соединений типа $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NHA} \cdot \text{HA}$ (LXXX), $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}] \cdot \text{UO}(\text{A})_3$ (LXXXI), $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2\text{Pu}(\text{A})_6$ (LXXXII) и $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NH}]_2 \cdot \text{Np}(\text{A})_6$ (LXXXIII) приведены в табл. 8.

Для экстракционных систем, в которых анион не является функциональной группой экстрагента, влияние этого аниона определяется главным образом характером его свойств в водной фазе. В таких системах на распределение влияет в основном энергия гидратации анионов. Очевидно, что чем выше энергия гидратации извлекаемого простого или комплексного аниона, тем меньше его способность извлекаться по реакции присоединения или анионного обмена¹⁰³. Для экстракции по реакции присоединения на примере извлечения одноосновных кислот триоктилфосфиноксидом (ТОФО) показано¹⁰⁴, что способность экстрагироваться растет в последовательности $\text{HClO}_4 > \text{HReO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HBr} > \text{HCl}$, которая соответствует последовательности уменьшения энергии гидра-

ТАБЛИЦА 9

Значения ΔG и ΔH гидратации анионов¹¹¹

№ п. п.	Анион	ΔG , ккал/г-ион	ΔH , ккал/г-ион	№ п. п.	Анион	ΔG , ккал/г-ион	ΔH , ккал/г-ион
1	I ⁻	-64	-67	10	ClO ₄ ⁻	-50	-54
2	Br ⁻	-72	-76	11	PdCl ₄ ²⁻	—	0**
3	Cl ⁻	-79	-84	12	PdBr ₄ ²⁻	—	-9**
4	NO ₃ ⁻	-69	-74	13	Pd(SCN) ₄ ²⁻	—	-14**
5	OH ⁻	-111	-122	14	PdI ₄ ²⁻	—	-21**
6	CO ₃ ²⁻	-108	-95*	15	SCN ⁻	—	-74
7	SO ₄ ²⁻	-249	-30*	16	F ⁻	-107	—
8	MoO ₄ ²⁻	—	0,5*	17	CH ₃ COO ⁻	-100	—
9	WO ₄ ²⁻	—	0,1*				

* Величина $\Delta H = \Delta H_{L2} - 2\Delta H_{OH} - 112$.

** Величина $\Delta H = \Delta H_{PdL_4^{2-}} - \Delta H_{PdCl_4^{2-}} - 113$.

ТАБЛИЦА 10

Сокращенные выражения констант равновесия для серий
однотипных реакций экстракции (в пределах серии
изменяется только природа аниона)

Серия реакций *	Анион **	Выражение для lg K	Ссылки
(LXXXIV)	1—3	24,3+0,20 ΔG	5
(LXXXV)	1—3	20,7+0,20 ΔG	5
(LXXXVI)	1—3	18,8+0,20 ΔG	5
(LXXXVII)	1—3	15,9-0,17 ΔG	5
(LXXXVIII)	1—3	10,3-0,06 ΔG	5
(LXXXIX)	1—3	14,7-0,06 ΔG	5
(XC)	1—4	-3,20+0,17 ΔG	5
(XCI)	5—8***	1,95-0,14 $\Delta H'$	110, 113, 114
(XCII)	9—12****	0,5 $\Delta H''$	110, 113, 114
(XCIII)	1—5, 10, 16, 17	1,45+0,13 ΔG	106

* Обозначения реакций (указанные римскими цифрами) даны в тексте (стр. 1744).

** Анионы обозначены номерами, приведенными в табл. 9.

*** Величина $\Delta H' = \Delta H_{\Delta 2} - 2\Delta H_{OH} - 112$.

**** Величина $\Delta H' = \Delta H_{PdL_4^{2-}} - \Delta H_{PdCl_4^{2-}} - 113$.

тации этих кислот в водной фазе. Затем в работах ¹⁰⁵⁻¹⁰⁷, а также независимо ⁵ показано, что и эта зависимость также может быть количественно выражена в форме ЛСЭ. Так, установлены ⁵ линейные зависимости логарифмов констант экстракции кислот по реакциям нейтрализации типа Амин + H⁺ + А⁻ ⇌ АминНА от свободных энергий и энтальпий гидратации анионов А⁻. Поскольку логарифм константы равновесия реакции анионного обмена (lg K_X^Y) типа АминНА + X⁻ ⇌ АминНХ + А⁻ равен разности логарифмов констант образования солей АминНА и АминНХ по реакциям нейтрализации, соблюдаются также линейные зависимости lg K_X^Y от разности значений ΔG или ΔH обменивающихся анионов ^{5, 105}. В табл. 9 приведены величины ΔG и ΔH гидратации анио-

нов¹⁴¹; в табл. 10 — некоторые корреляции между $\lg K$ и параметрами $\Delta G_{\text{гидр}}$ и $\Delta H_{\text{гидр}}$, найденные для реакций нейтрализации, приводящих к образованию солей $(C_8H_7)_3NHA$ (в нитробензоле (LXXXIV), толуоле (LXXXV), циклогексане (LXXXVI), $(C_{12}H_{25})_3NHA$ (LXXXVII), (АминLA-2)HA* (LXXXVIII), (Амин-IMT)HA** (LXXXIX), и для реакций анионного обмена, приводящих к образованию $(CH_3)_2R_2NReO_4$ из солей типа $(CH_3)_2R_2NA$ (XC), $(C_8H_{17})_{14}NA$ — из $(C_8H_{17})_4NClO_4$ (XCI), из $[(C_8H_{17})_4N]_2PdCl_2$ (XCII) и из $(C_8H_{17})_4NOH$ (XCIII). Число найденных корреляций этого типа невелико, поскольку количественно исследовано относительно немного соответствующих реакций.

При количественном описании влияния природы анионов на экстракцию необходимо учитывать роль анионов в рассматриваемой серии реакций экстракции, т. е. различать два указанных выше возможных типа влияния анионов. Например, для своеобразного случая экстракции кислоты по реакции присоединения к соли амина, включающей анион другой кислоты¹⁰⁸, извлечение растет при увеличении параметра нуклеофильности аниона, входящего в состав экстрагента (соли амина), являющегося его функциональной группой; с другой стороны, изменение природы аниона кислоты, находящейся в водной фазе, влияет на равновесие экстракции в последовательности, отвечающей не изменению нуклеофильности, а изменению энергии гидратации¹⁰⁹. Только в некоторых частных случаях энергии гидратации и нуклеофильность коррелируют между собой¹¹⁰.

Рассмотрение приведенных в табл. 10 ((LXXXIV) — (LXXXVI)) уравнений, описывающих влияние природы анионов на протекание экстракции по реакции нейтрализации, показывает, что изменение коэффициентов в уравнениях при изменении природы разбавителя происходит в соответствии со шкалой ВР*. Расчеты показывают возможность выражения данных для всех девяти указанных выше (табл. 10, (LXXXIV) — (LXXXVI)) систем (три аниона и три разбавителя) в виде единого уравнения: $\lg K_{\text{HA}} = \lg K_0 + a \text{ ВР}^* + b \Delta G$.

Влияние природы извлекаемого катиона. В работе⁶² сопоставлено влияние природы катиона, входящего в состав экстрагируемого соединения, на константы экстракции для серий однотипных экстракционных систем (включающих одинаковую водную фазу и образующих экстрагирующиеся соединения с одинаковыми сольватными числами), различающихся между собой только природой экстрагента или разбавителя. Было показано, что если построить шкалу параметров ВЭ («влияние элемента»), пропорциональных логарифмам констант экстракции четырехвалентных актиноидов нитратом три-*n*-октиламмония из нитратных растворов, то наблюдается линейная зависимость от этих параметров также для логарифмов констант экстракции актиноидов трибутилфосфатом, диоктилацетамидом и несколькими другими нуклеофильными экстрагентами. Возможность соблюдения линейной корреляции типа $\lg K = \lg K_0 + m \text{ ВЭ}$ подтверждается многими примерами из неорганической химии. Для неорганических систем ряд реакционных серий, для которых соблюдаются корреляции между $\lg K$ и природой элемента, указан в работах^{42, 43}. Например, при изменении природы элемента (М) в пределах II группы периодической системы наблюдается⁴³ линейная корреляция между свободными энергиями серий для реакций двух типов: $MO + SO_3 = MO_4$ и $MO + N_2O_5 = M(NO_3)_2$. Это указывает на целесо-

* LA-2 — вторичный (N-лаурилтриалкилметил)амин.

** IMT — первичный (1,1,1-тиралкилметил)амин с суммарным числом углеродных атомов в трех алкильных цепочках ~ 20.

образность разработки шкалы параметров ВЭ, определяющих влияние изменения природы металла в сериях реакций экстракции.

В работе⁶² приняты следующие значения ВЭ: для Pu(VI) — 1, Pu(IV) ~ 13, Np(IV) ~ 3, Np(VI) ~ 1,5, Th(IV) — 4,9 и U(VI) ~ 2,8. Пределы применимости уравнений вида $\lg K = \lg K_0 + m \text{ ВЭ}$ пока не выяснены: применимость этого уравнения проверена для небольшого числа серий*.

Для экстракции органическими кислотами различных элементов, находящихся в виде катионов, найдено, что независимо от типа экстрагента соблюдается определенная последовательность способности катионов извлекаться с образованием солей¹¹⁵; это отражается в последовательности величин рН, при которых происходит извлечение на 50% ($\text{pH}_{1/2}$). Установлена¹¹⁵ (качественно) такая последовательность способности катионов извлекаться кислыми экстрагентами: $\text{Bi}^{3+} > \text{Te}^{3+} > \text{Ti}^{3+} > > \text{Sn}^{2+} > \text{Sb}^{3+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{In}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Y}^{3+} \approx \text{Ce}^{4+} > \text{Ag}^{+} > \text{Au}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ga}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cs}^{+} > \text{Rb}^{+} > \text{K}^{+} > > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{Li}^{+}$. Возможно, что для систем, в которых экстракция происходит по катионообменному механизму, также могут быть найдены параметры ВЭ, позволяющие количественно выразить данные о константах экстракции с помощью ЛСЭ.

Влияние концентрации компонентов водной фазы. Как отмечено в разд. II, основным принятым методом учета влияния количественного состава водной фазы является использование ЗДМ в сочетании с данными о коэффициентах активности, комплексообразовании и гидролизе в водной фазе. Указанные данные могут быть рассчитаны путем анализа отклонений кажущихся констант экстракции от величины эффективной константы при различных концентрациях компонентов водной фазы. Однако для многих систем, в которых заметное извлечение элементов происходит только при относительно высоких концентрациях лигандов, затруднительно определение эффективной константы путем экстраполяции на нулевую концентрацию величин кажущихся констант. В этом случае для расчета влияния концентрации компонентов водной фазы также могут быть полезны модели, основанные на ЛСЭ.

Действительно, в тех случаях, когда извлекается только один компонент, зависимость логарифмов коэффициентов распределения от концентраций компонентов водной фазы для серий систем с различным качественным и количественным составом органической фазы часто выражаются параллельными линиями^{116, 117}. Для таких систем выполняется¹¹⁸ соотношение $\lg D = \lg D_0 + \psi \cdot \text{ВВФ}$, где D_0 — коэффициент распределения при использовании водной фазы, принятой за эталон; D — коэффициент распределения при использовании данной водной фазы (при неизменности всех остальных параметров в пределах серии); ВВФ — параметр, характеризующий влияние водной фазы** данного состава и не зависящий от типа экстракционной серии, ψ — коэффициент чувствительности, постоянный в пределах каждой экстракционной серии. Использование параметров ВВФ может быть полезным для уплотнения информации только в тех случаях, когда исследовано большое число серий систем, имеющих одинаковую водную фазу. К таким системам относятся, например, системы $\text{Co}^{2+} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{органическая фаза}$ или $\text{UO}_2^{2+} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{органическая фаза}$; для каждой из этих систем число

* Линейные зависимости $\lg K$ от ВЭ найдены⁶² для экстракции Pu(IV), Pu(VI), Np(IV), Np(VI), U(VI) и Th(IV) из нитратных растворов следующими экстрагентами: трибутилфосфатом, диэптил- и дилаурилацетамидом, нитратом три-*n*-октиламмония.

** ВВФ — сокращенно «влияние водной фазы».

ТАБЛИЦА 11

Значения ВВФ, характеризующие влияние водной фазы на коэффициенты распределения в системах Co^{2+} , M^{4+} , $\text{MO}_2^{2+} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - \text{органическая фаза}^*$

[HCl], моль/л	ВВФ			[HCl], моль/л	ВВФ		
	Co^{2+}	MO_2^{2+}	M^{4+}		Co^{2+}	MO_2^{2+}	M^{4+}
2,0	-1,16	-1,26	—	6,0	1,27	0,40	5,88
3,0	-0,63	-0,50	-4,51	7,0	1,60	0,47	7,16
4,0	0,00	0,00	0,00	8,0	1,74	0,49	8,15
5,0	0,72	0,23	3,64	9,0	1,60	0,40	8,90

* $\text{MO}_2^{2+} = \text{UO}_2^{2+}$, NpO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , MoO_2^{2+} , WO_2^{2+} ; $\text{M}^{4+} = \text{Th}^{4+}$, U^{4+} , Np^{4+} , Pu^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} .

ТАБЛИЦА 12

Сокращенные выражения коэффициентов распределения для серий экстракционных систем (в пределах серии изменяется только количественный состав водной фазы)^{118, 119}

Сольват *	HCl, моль/л	Экстрагент и разбавитель	Выражения для lg D
(XCIV)	4—10	0,1 М циклогексил-ди (<i>n</i> -додецил) амин в бензоле	-0,96+1,01 ВВФ
(XCV)	7—10	0,1 М три- <i>n</i> -октиламин в бензоле	-8,32+1,0 ВВФ
(XCVI)	3—9	0,047 М три- <i>n</i> -октиламин в ксилоле	0,08+0,201 ВВФ
(XCVII)	3—10	0,023 М три- <i>n</i> -октиламин в ксилоле	0,76+1,17 ВВФ
(XCVIII)	3—10	0,023 М три- <i>n</i> -октиламин в ксилоле	1,00+2,04 ВВФ

* Обозначения (указанные римскими цифрами) сольватов и приводящих к их образованию реакций экстракции даны в тексте (стр. 1746).

изученных серий составляет несколько десятков. В табл. 11 приведены величины * ВВФ для некоторых систем, рассчитанные в работе¹¹⁸; в табл. 12 — выражения для коэффициентов распределения с использованием этих параметров, найденные¹¹⁸ для реакций экстракции, приводящих к образованию сольватов: $(\text{АминН})_2\text{CoCl}_2$ (XCIV), $(\text{АминН})_2\text{ZrCl}_6$ (XCV), $(\text{АминН})_2\text{PuCl}_6$ (XCVI), $(\text{АминН})_2\text{UO}_2\text{Cl}_2$ (XCVII), $(\text{АминН})_2 \cdot \text{PuO}_2\text{Cl}_4$ (XCVIII). Корреляции между lg K и ВВФ для большого числа серий (около 100) приведены в работах^{118, 119}.

Из таблиц 2, 4, 6, 8, 10, 12 видно, что применение указанных выше шкал параметров — σ^* , E_s^* , ВР, ВР*, Н, ВЭ, ВВФ и $\Delta G_{\text{гидр}}$ может быть полезным для сокращенной записи экспериментальных данных о распределении в различных системах с помощью уравнений вида (1), а также для прогнозирования влияния различных факторов на экстракцию. Наиболее точно уравнения вида (1) соблюдаются в тех случаях, когда реакционные серии не очень отличаются друг от друга по типу взаимодействий, определяющих распределение. Для таких систем сопоставление найденных уравнений позволяет выявить некоторые общие закономерности, менее заметные при рассмотрении не обработанных с помощью

* В отличие от всех описанных выше параметров, параметры ВВФ характеризуют влияние величины, изменяющейся не дискретно, а непрерывно. Поэтому целесообразно представлять шкалу ВВФ также в форме функции, аппроксимирующей зависимость ВВФ от [НА].

ЛСЭ экспериментальных данных. При наличии существенных различий в механизме, влияющем на распределение для различных серий, могут наблюдаться отклонения от уравнений вида (1), которые дают ценные указания об особенностях механизма соответствующих реакций. Это позволяет использовать ЛСЭ для анализа закономерностей изменения свойств экстракционных систем под влиянием различных факторов²⁵.

IV. АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ЛСЭ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

1. Влияние строения экстрагента

Для систем, в которых соблюдаются уравнения вида (1), представляет интерес проанализировать (с помощью сравнения коэффициентов этих уравнений) влияние строения, сольватного числа и типа функциональной группы на избирательность экстрагентов. Рассмотрение коэффициентов чувствительности ρ , как известно²⁶, может быть использовано также для оценки характера связи экстрагента и извлекаемого соединения в экстрагируемом комплексе. Для отдельных систем, в которых наблюдаются отклонения от уравнения (1), с помощью анализа этих отклонений можно оценить особенности взаимодействия компонентов в экстрагируемом комплексе, а также выяснить роль других факторов, влияющих на распределение.

Влияние природы заместителей на избирательность. Общей особенностью уравнений, выражающих влияние σ и E_s на $\lg K$ при экстракции нуклеофильными экстрагентами, является увеличение абсолютных значений коэффициентов чувствительности ρ и a при уменьшении способности элемента извлекаться экстрагентом с определенной функциональной группой. Так, из табл. 2, (XVII), видно, что для $ZnCl_2$, который извлекается аминами из солянокислых растворов лучше, чем $CoCl_2$, величина $\rho = -0,95$, а для $CoCl_2$ $\rho = -1,60$; для $Pu(NO_3)_4$, который извлекается аминами из азотнокислых растворов лучше, чем $Np(NO_3)_4$, величина $a \approx 2,2$, а для $Np(IV)$ $a \approx 3$ (см. табл. 2, (XVIII), (XIX)). Из-за таких соотношений между коэффициентами чувствительности различие в способности аминов извлекать $Co(II)$ и $Zn(II)$ из солянокислых растворов увеличивается при уменьшении положительных индукционных эффектов заместителей, т. е. при увеличении величин $\Sigma\sigma^*$, а различие в способности аминов извлекать $Pu(IV)$ и $Np(IV)$ из азотнокислых растворов растет при увеличении стерических препятствий со стороны заместителей, т. е. при уменьшении ΣE_s^* . Из этого вытекает следующее правило: для серий экстракционных систем, различающихся только природой извлекаемых металлов, но характеризующихся одинаковыми сольватными числами, составом экстрагирующегося комплекса и типом нуклеофильного экстрагента, избирательность извлечения этих металлов растет при таких изменениях индукционных и стерических эффектов заместителей, которые приводят к снижению экстракционной способности, т. е. при увеличении $\Sigma\sigma^*$ и уменьшении ΣE_s^* .

Это правило соблюдается также при экстракции трансплутониевых трехвалентных элементов (см. табл. 2, (XVI)) — например, извлечение нитрата америция нитратами аминов происходит с более высокими коэффициентами распределения, чем извлечение кюрия и эйнштейния, и вместе с тем величина ρ для $Am(III)$ меньше, чем для $Cm(III)$ и $Es(III)$.

То же самое относится к экстракции редкоземельных элементов аминами из нитратных растворов. Некоторые отклонения от приведенного правила указывают на какие-то невыясненные особенности извлечения этих элементов, возможно, на различие сольватных чисел в пределах серии (как известно⁵, трехвалентные редкоземельные элементы могут извлекаться аминами как в виде комплексов состава $(\text{аминН})_2\text{M}(\text{NO}_3)_5$, так и в виде соединений типа $(\text{аминН})_3\text{M}(\text{NO}_3)_6$).

Влияние сольватного числа на избирательность. При прочих равных условиях увеличение сольватного числа должно приводить к увеличению абсолютных величин ρ и a . Действительно, если представить, что образование дисольвата идет через стадию образования моносольтата, то общая константа равновесия реакции образования дисольвата K должна быть равна произведению константы образования моносольтата K_1 на константу реакции образования дисольвата из моносольтата K_2 . Из статистических соображений можно ожидать, что $K_2 = \frac{1}{2}K_1$ и, следовательно, $K = \frac{1}{2}K_1^2$ или $\lg K = \text{const} + 2 \lg K_1$. Если $\lg K_1 = \text{const} + \rho \Sigma \sigma^*$, то $\lg K = \lg K_0 + 2\rho \Sigma \sigma^*$, т. е. коэффициент чувствительности в уравнении (1) для образования дисольвата может быть \sim в 2 раза выше, чем для образования моносольтата. Такое влияние сольватного числа на ρ позволяет сформулировать следующее правило: если в данной экстракционной системе извлекающиеся комплексы двух элементов различаются сольватными числами, то при изменении природы заместителей, приводящем к общему снижению экстракционной способности (рост $\Sigma \sigma^*$, уменьшение ΣE_s), избирательность экстракции падает, если элемент, комплекс которого имеет меньшее сольватное число, отличается также меньшей способностью экстрагироваться, и увеличивается, если этот элемент извлекается лучше, чем элемент, комплекс которого имеет большее сольватное число.

Это правило, по-видимому, позволяет объяснить некоторые закономерности влияния строения аминов на избирательность экстракции редкоземельных элементов. Так, в работе¹²⁰ показано, что переход от трилаурил- или триоктиламина, соответственно, к метилдилаурил- и метилдиоктиламину приводит к росту коэффициентов распределения Ce и Pr при экстракции из нитратных растворов; однако при этом возрастает также избирательность, что не согласуется с правилом, приведенным в предыдущем разделе. Такое отклонение побудило авторов работы¹²⁰ более детально изучить стехиометрию экстракции редкоземельных элементов указанными аминами. Оказалось, что при переходе от симметричных амиламинов (образующих с нитратами редкоземельных элементов дисольваты типа $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{M}(\text{NO}_3)_5$) к метилдиалкиламинам среднее сольватное число повышается в связи с извлечением части элементов в виде трисольватов типа $(\text{R}_2\text{CH}_3\text{NH})_3\text{M}(\text{NO}_3)_6$. В данном случае трисольваты имеют более высокий коэффициент распределения, чем дисольваты, и в соответствии с последним правилом коэффициент разделения Ce и Pr при переходе от симметричных триалкиламинов к метилдиалкиламинам увеличивается.

Анализ отклонений от уравнения вида (1). Отдельные отклонения от уравнения (1) позволяют определить особенности реакции экстракции, которые не учитываются при выборе исходных данных. Например, расчет показывает, что использование уравнения, приведенного в табл. 2 (V), дает хорошее совпадение расчетных данных с экспериментальными для указанных в табл. 2 заместителей (15 комбинаций), однако для некоторых других заместителей (когда число углеродных атомов в молекуле амина оказывается меньше 18) расчетные данные несколько выше экспериментальных, причем отклонение растет с умень-

шением числа углеродных атомов⁵². Это показывает, что для аминов с недостаточно гидрофобными заместителями прочность экстрагирующегося соединения уже не может рассматриваться как единственный фактор, определяющий величину константы экстракции, поскольку начинает влиять также растворимость этого соединения в водной фазе, которая возрастает при уменьшении суммарного числа углеродных атомов до значений, меньших 18. Наблюдаемые отклонения экспериментальных данных от расчетных вероятно могут использоваться для оценки растворимости соли амина в водной фазе.

В работах^{121, 122} показано, что экстракционная способность некоторых тетраарилметиленидифосфиноксидов по отношению к нитрату аммония значительно отклоняется от величин, рассчитанных по уравнению вида (1). Это побудило авторов¹²² более подробно исследовать аномальную систему, причем спектрофотометрическое исследование показало наличие в соответствующем экстрагирующем комплексе наряду с обычными связями $P=O \dots Am$ дополнительных связей между арильными радикалами и атомами кислорода нитратогрупп комплексного аниона $Am(NO_3)_5^{2-}$.

Величина ρ и тип связи в экстрагируемом комплексе. Величина ρ может указывать на тип связи в комплексе, образующемся при экстракции (это относится прежде всего к абсолютной величине ρ). Как известно²⁶, большая абсолютная величина ρ свидетельствует о большем вкладе полярных связей в образование комплекса, меньшая — о преимущественно гомеоплярном характере этих связей. Рассмотрение данных табл. 2 показывает, что для экстракции кислот аминами по реакции нейтрализации величина превосходит 1, что свидетельствует о заметном вкладе полярной связи. Для экстракции HNO_3 нитратами аминов по реакции присоединения $\rho \approx -0,2$, что свидетельствует о большем вкладе ковалентной связи в образование соединений типа $[Амин\ HNO_3]HNO_3$. Интересно проанализировать также знак коэффициента ρ для серий, в которых экстрагируются металлы хелатообразующими экстрагентами, например, алкилфосфорными кислотами. Оказалось, что для этих серий знак ρ отрицателен, так же как и для нуклеофильных экстрагентов типа фосфиноксидов. Это свидетельствует о том, что определяющее влияние на прочность соединений, извлекаемых кислыми фосфорсодержащими экстрагентами, оказывает нуклеофильность атомов кислорода и их способность к образованию электронодонорных связей с катионом металла. Способность кислоты к диссоциации, зависимость которой от $\Sigma\sigma^*$ включала бы положительный коэффициент ρ , имеет, очевидно, второстепенное значение для экстракционной способности в этих системах. Вместе с тем из табл. 2 видно, что в отдельных случаях знак коэффициента чувствительности ρ для извлечения серий кислых фосфорорганических экстрагентов может быть положительным. Очевидно, в этом случае роль нуклеофильных взаимодействий невелика, а определяющую роль играет способность кислого экстрагента к диссоциации.

Сравнение величин ρ для серий реакций экстракции, в которые входят функциональные группы $>S=O$, $\geq P=O$ или $>C=O$, позволяет оценить изменение характера связей экстрагент — соль металла в этом ряду.

2. Влияние природы разбавителей

С помощью анализа уравнений ЛСЭ установлены закономерности влияния природы разбавителя на относительную силу различных экстрагентов, а также на избирательность экстракции^{5, 25}.

Влияние на относительную силу различных экстрагентов. Из табл. 2 ((II), (III), (VII), (VIII), (XVII)) видно, что использование электрофильных разбавителей (с низкими значениями ВР) приводит с одной стороны к уменьшению экстракции по реакциям присоединения и комплексообразования, не связанным со значительным изменением полярности компонентов, и с другой — к уменьшению коэффициентов ρ в уравнениях вида (1). Это приводит к тому, что при использовании разбавителей с низкими ВР различия между однотипными экстрагентами, имеющими одинаковые функциональные группы и переменные заместители, нивелируются. Такая закономерность видна также при сравнении уравнений, приведенных в табл. 4 ((XX), (XXI), (XXVI), (XXVIII), (XXX)); видно, что для экстракции HNO_3 различными экстрагентами значение коэффициента при ВР тем ниже, чем меньше постоянный член уравнения. Это приводит к сближению величин $\lg K$ для экстрагентов с различными заместителями и неизменной функциональной группой при уменьшении ВР. Такая же закономерность видна из сравнения уравнений для (XXXII) в табл. 4 для экстракции ZnCl_2 , (XXXIX) и (XL) в табл. 4 для экстракции UO_2Cl_2 и CoCl_2 экстрагентами с различными заместителями. На основании этих наблюдений сформулировано следующее правило²⁵: снижение значения параметра ВР разбавителя оказывает нивелирующее действие на экстракционную способность различных экстрагентов, извлекающих кислоты и соли металлов по реакциям присоединения или комплексообразования, не связанным с резким изменением полярности компонентов в результате реакции (т. е. таким, к которым применима шкала ВР). Иная закономерность проявляется для систем, к которым применима шкала ВР*. Из анализа данных табл. 6 ((XLII)—(XLV) (для HCl); (XLVI), (XLVII) (для HBr), (XLVIII), (XLIX) (для HI), (LIV), (LV) (для HNO_3)) видно, что для таких систем различия в экстракционной способности экстрагентов различного строения, по-видимому, нивелируются при уменьшении сольватирующей способности разбавителей, т. е. при снижении параметров ВР*, поскольку коэффициенты при ВР* в уравнениях для $\lg K$ увеличиваются с ростом постоянного члена этих уравнений. В отличие от влияния ВР последнее правило выполняется не так полно (отклонения — см. табл. 6, (XLVI) с HNO_3).

Влияние на избирательность экстракции. Влияние ВР зависит от соотношения сольватных чисел. Причины и характер такого влияния аналогичны описанным выше для влияния величины сольватных чисел при изменениях строения экстрагентов. При увеличении сольватного числа влияние природы разбавителя на коэффициент распределения (при прочих равных условиях) должно быть больше (ср. (XXII)—(XXIV) и (XXI), табл. 4), что соответственно влияет на избирательность.

Интересно сравнить также влияние параметров ВР на избирательность при одинаковых сольватных числах соединений двух экстрагирующихся элементов. Известно, что Pu(IV) , Th(IV) и Bi(III) извлекаются нитратом триоктиламмония в виде дисольватов, причем способность их экстрагироваться из азотнокислых растворов изменяется в последовательности $\text{Pu(IV)} > \text{Th(IV)} > \text{Bi(III)}$. Сопоставление (XXV) и (XXVI) в табл. 4 показывает, что величины коэффициентов чувствительности в корреляционных уравнениях изменяются в обратной последовательности. Таким образом, различие в экстракции этих элементов будет увеличиваться при уменьшении ВР, т. е. при росте специфической сольватации функциональной группы экстрагента разбавителем.

Подобные закономерности видны также при сравнении экстракции Am(III) и Ce(III) роданидом амина ((XLI) в табл. 4), HCl и HNO_3 од-

ноименными солями аминов ((XXVII) и (XXIX), табл. 4), неодима и диспрозия нитратом амина ((XXXI), табл. 4), урана (VI) и кобальта (II) хлоридом амина ((XXXIXa), (XLa), (XXIXб), (XLб), табл. 4). Известно, что по способности извлекаться хлоридом три-*n*-октиламмония молибден (VI), кобальт (II) и цинк (II) располагаются в последовательности $Zn > Co > Mo$. Коэффициенты чувствительности в корреляционном уравнении и для этого ряда увеличиваются также в обратной последовательности, что приводит к росту селективности при падении ВР. Поэтому можно сформулировать следующее правило: для систем, в которых влияние разбавителя может быть выражено зависимостью от ВР, при одинаковых сольватных числах двух извлекаемых элементов избирательность экстракции данным нуклеофильным экстрагентом растет при уменьшении параметра ВР разбавителя, т. е. при увеличении способности разбавителя сольватировать нуклеофильную функциональную группу экстрагента.

Рассмотрим влияние на избирательность ВР*. Сравнение данных для (XLII), (XLVI), (XLVIII), а также (XLIII), (XLVII), (XLIX) в табл. 6 показывает, что избирательность извлечения галогеноводородных кислот триоктил- и трилауриламином по реакциям нейтрализации растет с ростом ВР*, т. е. с увеличением сольватирующей способности разбавителя. В целом возрастание ВР* способствует протеканию реакций экстракции, приводящих к образованию более полярных соединений. Так, для случая анионообменной экстракции солями аминов рост ВР* способствует превращению менее полярных сульфатов амина в более полярные соли — хлориды и пертехнетаты (см. (LVIII), (LIX) в табл. 6), ацетатов в хлориды (см. (LXI), в табл. 6), но препятствует превращению более полярного бромида в менее полярный хлорид амина (см. (LX)). При экстракции кислыми экстрагентами (в отличие от аминов) рост ВР* приводит к уменьшению экстракции. Вероятно, это свидетельствует о меньшей полярности образующихся солей металлов по сравнению с кислыми экстрагентами. При этом (в случае равных сольватных чисел) различия между извлечением различных элементов нивелируются при увеличении ВР* разбавителя: абсолютная величина отрицательного коэффициента чувствительности становится меньше при уменьшении постоянного коэффициента (см., например, (LXIX), (LXX), (LXXI) или (LXIV), (LXV), табл. 6).

На основании изложенного можно сформулировать следующие правила: а) при реакциях анионного обмена увеличение ВР* в большей степени благоприятствует протеканию реакций, приводящих к образованию более полярных соединений в органической фазе, т. е. рост ВР* способствует повышению избирательности экстракции анионов более сильных одноосновных кислот из среды более слабых и извлечению однократно заряженных анионов из среды двух- и многозарядных; б) при реакциях катионного обмена увеличение ВР* препятствует протеканию реакций превращения кислот в соли металлов и снижает избирательность извлечения последних⁹¹.

3. Влияние природы аниона-лиганда

Не найдено существенного влияния параметров *H* на избирательность для реакций экстракции элементов типа жестких кислот, отличающихся одинаковыми сольватными числами (см. например, (LXXXII) в табл. 8). Более вероятно обнаружить влияние *H* в тех случаях, когда образование экстрагирующихся соединений различных элементов связано с при-

соединением различного числа анионов-лигандов; очевидно, при увеличении этого числа должен возрастать коэффициент при параметре H в уравнении ЛСЭ ($\lg K = f(H)$), что может привести к изменению относительной способности двух таких элементов извлекаться при изменении параметра H .

Более четко проявляется зависимость избирательности от величины H аниона-лиганда в тех случаях, когда один из элементов принадлежит к классу «жестких», а другой — «мягких» кислот. В таком случае для «жесткого» элемента рост H приводит к увеличению экстракции, а для «мягкого» элемента — в большинстве случаев к снижению. Например, экстракция «мягкого» кадмия или кобальта (II) из галогенидных сред растет при изменении природы галогена в последовательности $F < Cl < Br < I$, а извлечение «жесткого» цинка (II) в этой последовательности уменьшается (Zn заметно извлекается из среды анионов Cl^- , но практически не извлекается из среды, где преобладает анион иода ¹²³). С другой стороны, «жесткий» элемент цирконий (IV) хорошо извлекается из среды HF (при низких концентрациях HF), а «мягкий» кадмий (II) из этой среды практически не извлекается. Поэтому может быть сформулировано правило, в известных пределах определяющее влияние параметра H на избирательность экстракции солей металлов солями аминов с одинаковыми анионами: избирательность экстракции по отношению к паре элементов, катион одного из которых отвечает «жесткой», а другого «мягкой» кислоте, может быть увеличена переходом к анионам с более высоким значением H — в тех случаях, когда лучше извлекается жесткий элемент, или переходом к анионам с низким H — в случае, когда лучше извлекается «мягкий» элемент.

Применимость этого правила ограничена, поскольку последовательность изменения экстрагируемости комплексов различных анионов для «мягких» кислот не полностью противоположна соответствующей последовательности (шкале H) для «жестких» кислот. Например, анион CN^- имеет высокое значение H , но образует хорошо извлекаемые комплексы с элементами, катионы которых отвечают как «жестким», так и «мягким» кислотам. В тех случаях, когда анионы извлекаются по реакциям анионного обмена, избирательность экстракции данным экстрагентом возрастает с увеличением разности свободных энергий их гидратации в водной фазе (см. табл. 9).

Необходимо отметить некоторые ограничения применимости правил и закономерностей, основанных на ЛСЭ. Эти правила применимы в общем виде для линейных корреляций логарифмов констант экстракции; к коэффициентам распределения они применимы только в тех случаях, когда последние пропорциональны константам экстракции, т. е. при постоянном во всей серии концентрационном составе фаз. Такая пропорциональность соблюдается полностью только при концентрациях экстрагента, значительно меньших, чем концентрации разбавителя, и при концентрациях экстрагирующегося соединения, значительно меньших, чем концентрации экстрагента. Однако это не снижает общности метода, поскольку имеется возможность с помощью ЗДМ распространить данные, полученные при указанных ограничениях концентраций, на более широкие пределы концентраций.

Приведенные в обзоре данные показывают, что ЛСЭ (наряду с ЗДМ) могут широко использоваться для сокращенного выражения больших массивов экспериментальных данных по экстракции.

Для того, чтобы приведенные уравнения могли использоваться в справочных материалах вместо многочисленных экспериментальных данных, чрезвычайно важно оценить точность расчетных данных. На

первых этапах развития применения ЛСЭ к экстракции исследователи не рассчитывали количественных показателей, характеризующих точность корреляции (коэффициентов корреляции, дисперсий, средних отклонений). Приближенная оценка показывает, что для большинства приведенных в настоящем обзоре уравнений коэффициент корреляции превышает 0,9. В последнее время становится правилом в работах по экстракции наряду с предлагаемыми корреляционными уравнениями давать оценку их точности. Так, в работе⁵⁸ коэффициент корреляции (см. (II), табл. 2) оценивается равным 0,98, в работе¹²⁴ при изменениях K на три порядка (см. (XVI), табл. 2) среднее отклонение расчетных величин K от экспериментальных составило $\sim 10\%$. Необходимо, чтобы в дальнейшем при выводе новых корреляционных уравнений во всех работах давалась количественная оценка их точности в соответствии с требованиями теории статистической обработки данных¹²⁵.

В настоящее время сделаны по существу первые шаги на пути уплотнения информации по экстракционным равновесиям с помощью ЗДМ и ЛСЭ. Можно ожидать, что в дальнейшем потребность в такого рода уплотнении будет возрастать, что приведет как к более широкому применению описанных методов, так и к совершенствованию самих этих методов. Уравнения на основе ЗДМ или ЛСЭ могут также использоваться как инструмент для выявления новых закономерностей процесса экстракции, а также для определения специфических особенностей поведения компонентов в отдельных экстракционных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экстракция неорганических соединений, Библиографический указатель, т. 1, 2, ред. Ю. А. Золотов, «Наука», М., 1971.
2. Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов, Зав. лабор., 38, 897 (1972).
3. Экстракция, ионный обмен, Текущий указатель литературы. СО АН СССР, изд. Гос. Публичн. научно-технич. библиотеки, Новосибирск, 1968—1977 гг.
4. Ю. А. Золотов, Б. З. Иофа, Л. Г. Чучалин, Экстракция галогенидных комплексов металлов, «Наука», М., 1973.
5. В. С. Шмидт, Экстракция аминами, Атомиздат, М., 1970.
6. З. И. Николотова, Н. А. Карташова, Справочник по экстракции, т. 1, ред. А. М. Розен, Атомиздат, М., 1976.
7. А. Т. Пилипенко, Справочник по экстракции, «Наукова думка», Киев, 1974.
8. Э. А. Межов, Справочник по экстракции, т. 2, ред. А. М. Розен, Атомиздат, М., 1977.
9. А. К. Сухотин, Наука и информация, Политиздат, М., 1971, стр. 76.
10. В. В. Фомин, Е. П. Майорова, Ж. неорг. химии, 1, 1703 (1956).
11. В. В. Фомин, Химия процессов экстракции, Атомиздат, М., 1960.
12. А. М. Розен, Л. П. Хорхорина, Ж. неорг. химии, 2, 1956 (1957).
13. А. М. Розен, Атомная энергия, 2, 445 (1957).
14. Ю. Г. Фролов, А. В. Очкин, В. В. Сергеевский, Обзоры по атомной энергии, МАГАТЭ, 7, № 1, 71 (1969).
15. А. С. Соловкин, Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. Изд. ВИНТИ, М., 1972.
16. А. С. Соловкин, Количественное описание экстракционных равновесий, Атомиздат, М., 1969.
17. А. М. Розен, Э. И. Моисеенко, Ж. неорг. химии, 2, 1209 (1959).
18. G. Koch, W. Ochsenfeld, E. Schwind, Reprocessing of Highly Irradiated Fuels, IAEA-115, Vienna, 1970, p. 291.
19. А. М. Розен, Ю. В. Решетько, М. Я. Зельвенский, Атомная энергия, 37, 187 (1974).
20. Б. С. Захаркин, Б. В. Никипелов, Е. И. Сапрыкина, П. П. Шевцов, Радиохимия, 16, 449 (1974).
21. В. Е. Верещагин, В. Б. Шевченко, Э. В. Ренард, Там же, 17, 766 (1975).
22. В. С. Шмидт, М. Г. Герцкин, В. Н. Шестериков, В. Н. Рубисов, Там же, 17, 44 (1975).
23. В. Н. Шестериков, М. Г. Герцкин, В. Н. Рубисов, В. С. Шмидт, Там же, 17, 51 (1975).
24. Y. Markus, A. Kertes, E. Yaniz, Equilibrium Constants of Liquid liquid distribution Reactions, Butterworth, 1974.

25. V. S. Shmidt, E. A. Mezhev, V. N. Shesterikov, in Proc. Internat. Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, v. 2, p. 1867.
26. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. Ростовского гос. ун-та, 1966.
27. Г. В. Быков, История органической химии, «Химия», М., 1976, стр. 157, 327.
28. L. Hammet, Physical Organic Chemistry, N. Y., 1970.
29. H. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953).
30. В. А. Пальм, Основы количественной теории органических реакций, «Химия», Л., 1967.
31. Справочник химика, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 935.
32. С. В. Богатков, В. Г. Заславский, Л. М. Литвиненко, ДАН СССР, 220, 97 (1973).
33. Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, Ж. П. Гельбина, Там же, 203, 343 (1972).
34. О. М. Петрухин, Радиохимия, 14, 37 (1972).
35. T. Moeller, J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 499 (1962).
36. A. Todzinska, Roczn. Chem., 39, 1357 (1965).
37. И. А. Москвин, Радиохимия, 13, 293 (1971).
38. М. А. Шалинец, Там же, 13, 575 (1971).
39. И. А. Москвин, Там же, 13, 575 (1971).
40. В. С. Шмидт, В. С. Соколов, Ж. неорг. химии, 15, 1208 (1970).
41. Г. М. Сергеев, И. А. Коршунов, Координ. химия, 1, 1654 (1975).
42. М. Х. Карапетьянц, Методы сравнительного расчета физико-химических свойств, «Наука», М., 1965.
43. М. Х. Карапетьянц, Введение в теорию химических процессов, Изд-во «Высшая школа», М., 1975.
44. Н. Н. Гусева, М. Х. Карапетьянц, А. И. Михайличенко, Э. В. Силенская, Радиохимия, 16, 508 (1974).
45. В. С. Шмидт, Э. А. Межев, В. Н. Шестериков, Некоторые закономерности экстракции аминами, в кн. Исследования в области переработки облученного топлива. Материалы симпозиума СЭВ, Изд-во КАЭ ЧССР, Прага, 1968, стр. 295.
46. В. С. Шмидт, Э. А. Межев, Успехи химии, 34, 1388 (1965).
47. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Радиохимия, 17, 729 (1975).
48. А. М. Розен, З. И. Николотова, Ж. неорг. химии, 9, 1725 (1964).
49. L. Kiša, Coll. Czech. Chem. Commun., 29, 325 (1964).
50. А. В. Николаев, И. Н. Грибанова, Н. И. Яковлева, В. Б. Дурасов, И. Д. Холькина, З. Н. Миронова, Е. Н. Цветков, М. И. Кабачник, ДАН СССР, 165, 578 (1965).
51. В. П. Шведов, В. Д. Орлов, Ж. неорг. химии, 9, 1070 (1964).
52. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, В. Н. Рубисов, Радиохимия, 20, 35 (1978).
53. Е. Н. Цветков, Д. И. Лобанов, Р. И. Маливанная, в сб. Химия и применение фосфорорганических соединений, «Наука», М., 1972, стр. 48.
54. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Е. П. Бучихин, в кн. Химия процессов экстракции, «Наука», М., 1972, стр. 66.
55. Т. А. Мاستрюкова, М. И. Кабачник, Успехи химии, 38, 1732 (1969).
56. Е. П. Бучихин, В. В. Якишин, В. И. Мясогдов, Ж. общей химии, 44, 1354 (1974).
57. V. P. Shvedov, A. R. Korygin, V. S. Titov, J. Radioanal. Chem., 12, 421 (1972).
58. А. П. Федоевжина, Е. П. Бучихин, А. И. Зарубин, Е. А. Каневский, Радиохимия, 16, 635 (1974).
59. А. М. Розен, З. И. Николотова, Ж. неорг. химии, 9, 1725 (1964).
60. Б. Н. Ласкорин, В. В. Якишин, Е. П. Бучихин, Р. П. Клышевич, Л. И. Сокальская, Радиохимия, 18, 403 (1976).
61. А. М. Розен, З. А. Беркман, Л. Э. Бертина, Д. А. Денисов, А. И. Зарубин, В. Г. Косых, З. И. Николотова, С. А. Писарева, К. С. Юдина, Там же, 18, 493 (1976).
62. В. С. Шмидт, В. С. Соколов, Там же, 11, 593 (1969).
63. Р. Ф. Федоевжина, Е. П. Бучихин, А. И. Зарубин, Е. А. Каневский, Там же, 16, 638 (1974).
64. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, В. С. Пилюгин, Там же, 16, 118 (1974).
65. Б. Н. Ласкорин, Е. П. Бучихин, В. В. Якишин, Там же, 18, 848 (1976).
66. Б. Н. Ласкорин, М. И. Кабачник, Л. Э. Бертина, Т. Я. Медведь, В. Г. Косых, К. С. Юдина, В. А. Беркман, А. М. Непряхин, в кн. Химия процессов экстракции, ред. Ю. А. Золотов, Б. Я. Спиваков, «Наука», М., 1972, стр. 81.
67. А. М. Розен, З. И. Нагнибеда, Радиохимия, 13, 284 (1971).
68. А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташова, Л. А. Мамев, Б. В. Мартынов, Д. А. Денисов, Там же, 16, 686 (1974).
69. А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташова, З. И. Нагнибеда, см.⁶⁶.
70. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Э. А. Межев, Радиохимия, 12, 399 (1970).
71. Е. П. Деревянко, С. В. Пирожков, Э. Г. Чудинов, Там же, 17, 391 (1975).
72. Э. Г. Чудинов, С. В. Пирожков, Г. Ф. Бебих, Л. К. Кузнецова, Влияние строения молекул аминов на экстракцию и разделение актинидных элементов, Препринт ордене Ленина Института атомной энергии им. И. В. Курчатова, ИВЭ-2125, М., 1971.

73. Ю. И. Верещагин, И. К. Шаецов, Радиохимия, 13, 815 (1974).
74. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, С. С. Новикова, Там же, 9, 700 (1967).
75. Э. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, «Мир», М., 1968, стр. 158.
76. А. М. Розен, Ю. И. Муринов, Ю. Е. Никитин, Н. З. Минеева, Радиохимия, 14, 750 (1972).
77. Z. Shabo, K. Thege, J. Inorgan. Nucl. Chem., 37, 1054 (1975).
78. J. Bucher, R. Diamond, Там же, 34, 3547 (1972).
79. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Э. А. Межов, Радиохимия, 12, 590 (1970).
80. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, С. С. Новикова, Ж. неорг. химии, 17, 776 (1972).
81. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Радиохимия, 12, 38 (1970).
82. В. С. Соколов, В. С. Шмидт, Там же, 11, 525 (1969).
83. Л. Вольф, В. Матцель, Г. Шрайбер, Вестн. Киевского ун-та, спец. вып. Трудов совместн. сессии Киевского и Лейпцигского ун-тов, Киев, 1967, стр. 5.
84. E. Horwitz, J. Inorgan. Nucl. Chem., 28, 2313 (1966).
85. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Радиохимия, 20, 265 (1978).
86. I. Doukov, L. Genov, C. R. Acad. Bulgar. Sci., 26, 104 (1973).
87. L. Genov, I. Doukov, Там же, 25, 1021 (1972).
88. L. Genov, I. Doukov, Monatsh. Chem., 103, 1552 (1972).
89. Л. Генов, И. Дюков, Химия и индустрия (НРБ), 44, 450 (1972).
90. R. Diamond, J. Phys. Chem., 69, 1565 (1965).
91. В. С. Шмидт, В. С. Смелов, В. Н. Шестериков, В. А. Дробыш, Радиохимия, 12, 748 (1970).
92. G. Boyd, S. Larson, J. Phys. Chem., 64, 988 (1960).
93. З. Коларжик, в кн. Химия экстракции, Атомиздат, М., 1971, стр. 134.
94. В. Б. Шевченко, В. С. Смелов, А. Г. Козлов, В. В. Чубуков, Э. В. Сметанин, Атомная энергия, 37, 382 (1974).
95. Ю. М. Юхин, М. Е. Козлова, И. С. Левин, Изв. СО АН СССР, Сер. хим., № 7, вып. 3, 64 (1974).
96. T. Healy, J. Inorgan. Nucl. Chem., 19, 328 (1961).
97. J. Fardy, J. Pearson, Там же, 35, 2520 (1973).
98. А. М. Розен, Д. А. Федосеев, Радиохимия, 18, 830 (1976).
99. В. С. Шмидт, В. С. Соколов, Там же, 11, 593 (1969).
100. В. С. Шмидт, К. А. Рыбаков, Там же, 16, 440 (1974).
101. В. С. Шмидт, К. А. Рыбаков, Там же, 16, 580 (1975).
102. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Там же, 13, 815 (1971).
103. Р. Даймонд, Д. Так, Экстракция неорганических соединений, Атомиздат, М., 1962.
104. I. Bucker, R. Diamond, J. Inorgan. Nucl. Chem., 37, 221 (1975).
105. И. М. Иванов, П. М. Гиндин, Г. Н. Чичагова, в кн. Химия процессов экстракции, ред. Ю. А. Золотов, Б. Я. Спиваков, «Наука», М., 1972, стр. 207.
106. Л. М. Гиндин, И. М. Иванов, Г. А. Чичагова, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 7, вып. 3, 100 (1967).
107. Б. И. Пещевицкий, Там же, сер. хим., № 4, вып. 2, 4 (1969).
108. В. С. Шмидт, К. А. Рыбаков, Ж. аналит. химии, 33, 357 (1977).
109. В. С. Шмидт, К. А. Рыбаков, Ж. прикл. химии, № 3 (1978).
110. Г. Н. Чичагова, И. М. Иванов, Л. М. Гиндин, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 7, вып. 3, 48 (1974).
111. Н. А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд. ХГУ, Харьков, 1959, стр. 304.
112. Г. Н. Чичагова, Л. М. Гиндин, И. М. Иванов, Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 4, вып. 2, 58 (1973).
113. С. Н. Иванова, Л. М. Гиндин, А. П. Черняева, А. А. Беззубова, М. Ф. Могилевкина, Л. Я. Марочкина, Там же, сер. хим., № 4, вып. 2, 3 (1974).
114. И. М. Иванов, Л. М. Гиндин, Г. М. Плотникова, Там же, сер. хим., № 4, вып. 2, 54 (1973).
115. Л. М. Гиндин, А. Ф. Федянина, И. Г. Юделевич, П. И. Артюхин, Там же, сер. хим., № 7, вып. 3, 95 (1967).
116. В. Б. Шевченко, В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Ж. неорг. химии, 5, 1911 (1961).
117. В. Б. Шевченко, И. Г. Слепченко, В. С. Шмидт, Э. А. Ненарокомов, Атомная энергия, 7, 236 (1959).
118. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, Радиохимия, 20, 269 (1978).
119. В. С. Шмидт, Э. А. Межов, В. Н. Шестериков, Там же, 20, № 3 (1978).
120. А. А. Копырин, В. Д. Демидов, В. С. Титов, В. П. Шведов, Там же, 18, 465 (1976).
121. А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташова, К. С. Юдина, Там же, 17, 237, 772 (1975).
122. А. М. Розен, З. И. Николотова, Н. А. Карташова, К. С. Юдина, Там же, 19, 709 (1977).
123. A. Allian, A. Haggag, J. Radioanal. Chem., 27, 386 (1975).
124. В. С. Шмидт, В. Н. Шестериков, В. Н. Рубисов, Радиохимия, 20, 47 (1978).
125. В. Е. Гмурман, Теория вероятностей и математическая статистика, Изд-во «Высшая школа», М., 1972.