

УДК 66.061 : 547.23

ТЕРМОДИНАМИКА ЭКСТРАКЦИИ РАСТВОРАМИ АМИНОВ И СОЛЕЙ ЗАМЕЩЕННЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВАНИЙ

Очкин А. В., Сергиевский В. В.

Экстракционные системы, содержащие амины и их соли, широко используют для концентрирования и разделения металлов. Из-за многообразия межмолекулярных взаимодействий в органической фазе эти системы в теоретическом плане являются одними из самых сложных. Объяснение и количественное описание наблюдаемых экстракционных закономерностей стало возможным лишь на основе успехов, достигнутых в исследовании термодинамики бинарных и многокомпонентных растворов солей замещенных аммониевых оснований в неполярных органических растворителях, позволивших выделить вклад каждого вида взаимодействия в неиздальность растворов. Все известные в настоящее время «аномальные» закономерности обусловлены влиянием гидратации солей замещенных аммониевых оснований на их активность.

Библиография — 113 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1451
II. Закономерности экстракции кислот и солей металлов	1452
III. Определение активности компонентов в растворах аммониевых солей	1457
IV. Влияние сольватации на экстракционное равновесие	1463

I. ВВЕДЕНИЕ

Экстракция кислот и солей металлов растворами замещенных аммониевых оснований широко используется при переработке облученного ядерного горючего, в гидрометаллургии и в аналитической химии различных элементов. В литературе накоплен обширный экспериментальный материал по экстракционному равновесию в различных системах, который обобщен в монографиях [1—7], обзора [8—21] и справочниках [22, 23]. Вместе с тем системы, содержащие соли замещенных аммониевых оснований, очень сложны и до последнего времени для ряда систем отсутствовало единое мнение даже о составе экстрагируемых соединений; имелись разноречивые сведения о состоянии экстрагентов в органических растворителях, полученных по данным межфазного распределения и независимых физико-химических измерений.

Рассмотрение результатов многочисленных работ, посвященных изучению экстракционных свойств аминов и их солей, а также свойств растворов солей замещенных аммониевых оснований в органических растворителях, показывает, что основной причиной указанных расхождений является отсутствие сведений о влиянии различных факторов на активность солей.

В настоящем обзоре будут рассмотрены термодинамика растворов солей замещенных аммониевых оснований в органических растворителях, влияние различных факторов (молекулярная ассоциация, гидратация и сольватация) на коэффициенты активности солей, а также применение найденных закономерностей для объяснения и количественного описания экстракционного равновесия. В обзоре не рассматриваются молекулярно-статистические модели растворов, кроме модели идеального ассоциированного раствора (ИАР), которую можно трактовать как один из методов описания отклонений от идеальности, если не приписывать физический смысл вычисленным значениям констант ассоциации.

Термодинамические методы описания отклонений от идеальности в растворах замещенных аммониевых оснований носят общий характер и позволяют прогнозировать равновесие в экстракционных системах с реагентами различных классов. Приведенные в обзоре материалы полезны для объяснения свойств ионоселективных электродов с жидкими и отверженными мембранами, полученными на основе солей полностью замещенных ониевых оснований, а также для описания кинетики реакций, протекающих при синтезе органических соединений в двухфазных системах, содержащих катализаторы межфазного переноса.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ КИСЛОТ И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Экстракционное извлечение кислот и солей металлов растворами аминов в органических растворителях обычно связано с протеканием химических реакций между молекулами экстрагента и извлекаемого вещества. Знание стехиометрии реакции образования экстрагируемого соединения является необходимым условием для понимания закономерностей экстракции и описания экстракционного равновесия.

Экстракцию одноосновных неорганических кислот из их достаточно разбавленных водных растворов растворами аминов в неполярных растворителях, когда электролитической диссоциацией образующейся в процессе соли можно пренебречь, обычно описывают реакцией



где R — какой-либо органический радикал или атом водорода, X^- — анион. При извлечении многоосновных кислот H_mX образуются нормальные $(R_3NH)_mX$ и кислые R_3NH_mX соли, концентрация которых зависит от равновесной кислотности, природы органического растворителя, силы кислоты и основания. Например, при экстракции фосфорной кислоты растворами первичных аминов образуются нормальные фосфаты, в то время как при экстракции третичными аминами нормальные фосфаты не образуются [4]. При извлечении серной кислоты растворами N,N -диоктиламилина образуется только бисульфат $R_3NH_2SO_4$ [24], тогда как при экстракции серной кислоты более основным три-*n*-октиламином (TOA) помимо сульфата и бисульфата TOA различными физико-химическими методами обнаружены соединения промежуточного состава $(R_3N)_3(H_2SO_4)_2$ [25]. Соединения сложного состава образуются и в некоторых других случаях. Микроколичества пероксомолибдатов экстрагируются сульфатом триалкилметиламмония в виде R_4NMoO_6 . Показано [26], что состав экстрагируемого комплекса при больших концентрациях молибдена отвечает формуле $(R_4NMoO_6)_2H_2MoO_6$.

С использованием диффузионной ячейки с перемешиванием и метода кратковременного контактирования фаз изучена кинетика экстракции соляной, хлорной и серной кислот растворами TOA, три-*n*-дециламина и три-*n*-лауриламина [27]. Так как скорость экстракции не зависит от pH водных растворов и концентрации аниона кислоты, сделан вывод, что обратимая реакция протонирования амина протекает на границе раздела фаз.

Степень извлечения кислот по реакции (1) увеличивается в ряду $HCl < HBr < HI < HClO_4$, т. е. с уменьшением сродства к протону и энергии гидратации их анионов в водных растворах. При использовании различных аминов экстракция кислот уменьшается с ростом степени замещения: первичный $>$ вторичный $>$ третичный амин [28]. Так как электротриципательность атома водорода меньше, чем у алкильных радикалов, то следовало бы ожидать обратного порядка экстрагируемости по сравнению с наблюдаемым [29]. Данное противоречие, видимо, вызвано ассоциацией солей аминов вследствие образования водородных связей между незамещенными атомами водорода оснований и анионами других солей. Существование таких взаимодействий в растворах пока не подтверждено экспериментально, однако рентгеноструктурные исследова-

ния кристаллов солей показали наличие в них межмолекулярных водородных связей [29]. Кроме того, спектрофотометрически установлено образование водородных связей между N—H-группами первичных аминов и анионами солей четвертичных аммониевых оснований R_4NX [30].

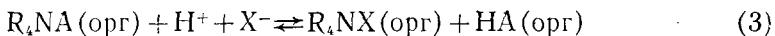
На извлечение кислот значительное влияние оказывает природа используемого органического разбавителя и присутствие в системах модификатора (обычно спирт или три-*n*-бутилfosфат), добавляемого для предотвращения образования при экстракции второй органической фазы. Коэффициенты распределения кислот обычно увеличиваются с ростом полярности органических растворителей. Спирты и другие протогенные растворители, как правило, способствуют извлечению кислот при образовании нормальных солей и несколько снижают коэффициенты распределения при образовании кислых солей.

Описание экстракционного равновесия значительно осложняется извлечением солями аминов сверхстехиометрических количеств кислоты по реакции



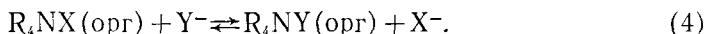
При экстракции слабых кислот, например фтористоводородной, отношение концентраций кислоты и амина в органической фазе непрерывно растет с ростом концентрации кислоты в водной фазе. Аналогичное явление наблюдается при извлечении сильных кислот из их крепких растворов. Однако в этом случае на изотерме экстракции обычно имеется четкий излом, отвечающий точке полной нейтрализации амина по реакции (1). Извлечение сверхстехиометрических количеств кислоты возрастает с уменьшением радиуса аниона кислоты в ряду перхлорат < иодид < бромид < хлорид, а также при переходе от солей вторичных аминов к солям четвертичных аммониевых оснований. Подобные же закономерности характерны для извлечения воды растворами аммониевых солей.

При экстракции минеральных кислот солями аниевых оснований, содержащими анионы органических кислот (HA), по реакции



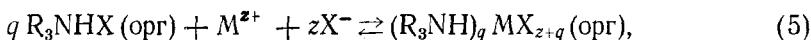
образуется органическая кислота и соль R_4NX [31, 32]. Установлена глубокая аналогия между закономерностями распределения минеральных кислот в системах с R_4NA и закономерностями экстракции нейтральными реагентами при диссоциации извлекаемого соединения в органической фазе [33]. Изменение природы компонентов и состава органической фазы позволяет регулировать величины коэффициентов распределения неорганических кислот и солей металлов в широком диапазоне на стадиях экстракции и реэкстракции. В частности, смеси хлорида ТОА с различными кислотами (*n*-трет-бутилфенол, каприловая кислота, ди-2-этилгексилфосфорная кислота, 5-трет-бутил-2-гексадецилоксибензолсерная кислота) эффективно экстрагируют H_2PtCl_6 и H_2PdCl_4 . Найдены условия, при которых платину и палладий в этих системах можно реэкстрагировать водой [34].

При обработке водных растворов, содержащих анионы минеральной кислоты HY, растворами аммониевых солей протекает реакция анионного обмена

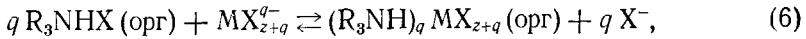


Степень извлечения ионов одноосновных кислот понижается в ряду $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{HSO}_4^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$ [10]. Аналогичный лиофильный ряд наблюдается для жидких и отвержданных ионоселективных электродов, полученных на основе четвертичных аммониевых солей.

Реакция (1) обычно предшествует извлечению солей металлов аммониевыми солями, которое может протекать как по реакции присоединения



так и по реакции анионного обмена



Конечные равновесные продукты реакций (5) и (6) одинаковы, т. е. термодинамически эти реакции не различимы. Исследования кинетики экстракции показали, что извлечение происходит по реакции (6) в случае преобладания в водной фазе ацидокомплексов металлов и по реакции (5) в их отсутствие [13, 17]. На основе анализа данных по экстракции хлорида урана растворами хлорида трикаприлметиламмония высказано предположение о возможности экстракции металлов по катионообменному механизму молекулами экстрагента, связанными со сверхэквивалентной кислотой [35].

На равновесия (5) и (6) сильное влияние оказывает природа органического разбавителя. Степень влияния разбавителя на коэффициент распределения соли металла существенно зависит от природы катиона и аниона аммониевой соли.

Извлечение солей металлов может происходить и по другим механизмам. Так, при экстракции платиноидов имеет место координация аминов с атомами металлов [2]. Образование связей между атомами азота аминов и экстрагируемого металла в большей степени характерно для первичных аминов. В частности, различными методами установлено, что при экстракции первичными аминами двухвалентного цинка из тиоцианатных растворов образуются аминаты состава $(R_3NH_2)_2Zn(SCN)_2$ [36]. Длинноцепочечные первичные алифатические амины в отличие от третичных и вторичных аминов эффективно экстрагируют гидролизованные формы сульфата алюминия [37]. В системах R_3NHX и R_4NX с платиновыми металлами экстракционное равновесие часто смещено в сторону образования полиядерных комплексов, концентрация которых возрастает с уменьшением концентрации экстрагента [38]. Экстракция карбонатов щелочных металлов растворами четвертичных аммониевых карбонатов сопровождается значительным межфазным распределением воды, что объяснено извлечением солей по гидратно-сольватному механизму [39].

Характерной особенностью экстракционных систем, в состав которых входят соли замещенных аммониевых оснований, являются значительные положительные отклонения органической фазы от идеальности, что связано с молекулярной ассоциацией и сольватацией солей. До недавнего времени не существовало методов учета влияния различных взаимодействий на активность компонентов органической фазы и поэтому изотермы экстракции были описаны только для некоторых простых систем, а многие наблюдаемые явления не находили даже качественного объяснения.

Константа экстракции кислот по уравнению (1) описывается выражением

$$K = \frac{\bar{C}_c \bar{y}_c}{\bar{C}_a \bar{y}_a a_{HX}} = \tilde{K} \frac{\bar{y}_c}{\bar{y}_a}, \quad (7)$$

где C — молярные концентрации компонентов, K и \tilde{K} — термодинамическая и эффективная константы экстракции соответственно, y — коэффициент активности, a_{HX} — активность кислоты в водном растворе, подстрочные индексы c и a обозначают соль амина и амин соответственно, чертой сверху отмечены концентрации и активности компонентов органической фазы. Сведения об активности воды (a_w) и коэффициенты активности электролитов в водных растворах приведены, например, в [40, с. 172; с. 361]. Особенности расчета активности компонентов в смешанных растворах электролитов рассмотрены, в частности, в работах [40—43].

Константа экстракции металлов по реакции (5) может быть записана также в виде

$$K = \frac{\bar{C}_k y_k}{\bar{C}_c \bar{y}_c^q a_{MX_z}} = \tilde{K} \frac{\bar{y}_k}{\bar{y}_c^q} = \bar{K} \frac{\bar{y}}{\bar{y}_c^q v_{\pm}^{z+1}}, \quad (8)$$

где \bar{K} — кажущаяся константа, рассчитанная без учета средних ионных коэффициентов активности в водной фазе γ_{\pm} , $a_{\text{мх}_z}$ — активность соли металла в водной фазе, подстрочный индекс к обозначает экстрагируемый комплекс металла.

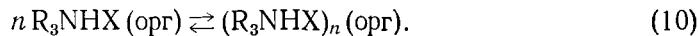
Для определения стехиометрического коэффициента q часто изучают экстракцию микроколичеств металла при постоянном составе водной фазы и переменной концентрации экстрагента \bar{C}_c . Тогда уравнение (8) принимает вид

$$\lg D = \text{const} + q \lg \bar{C}_c + \lg (\bar{y}_c^q / \bar{y}_k), \quad (9)$$

где D — коэффициент распределения металла, $\text{const} = \lg(K[X^-]^z \gamma_{\pm}^{z+1})$. Легко видеть, что зависимость $\lg D$ от $\lg \bar{C}_c$ будет линейной, с угловым коэффициентом q только в том случае, если отношение коэффициентов активности \bar{y}_c^q / \bar{y}_k остается постоянным в исследуемом диапазоне концентраций \bar{C}_c .

Показано [44], что для понимания закономерностей влияния макроприменителей на извлечение микроколичеств веществ растворами четвертичных аммониевых солей принципиально важно учитывать электролитическую диссоциацию солей и образующихся комплексов в органической фазе. Определены и табулированы константы диссоциации простых и комплексных высокомолекулярных аммониевых солей в бензоле и нитробензоле.

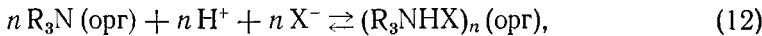
Экспериментальные данные по экстракции минеральных кислот растворами аминов свидетельствуют, что эффективные константы экстракции сильно зависят от концентрации \bar{C}_c [20]. Обычно считают, что значения \bar{y}_a близки к единице, а увеличение \bar{K} с ростом концентрации соли амина объясняют понижением \bar{y}_c из-за ассоциации солей:



При этом константа ассоциации равна

$$\beta_n = \bar{C}_c(n) / [\bar{C}_c(1)]^n, \quad (11)$$

где $\bar{C}_c(1)$ и $\bar{C}_c(n)$ — соответственно концентрации мономера и n -мера соли амина. Константы ассоциации определяли либо на основании независимых данных (криоскопия, эбулиоскопия и т. д.), либо по данным распределения (двуухфазное потенциометрическое титрование). В последнем случае исследовали равновесие [16]



константа равновесия которого

$$K_n = \bar{C}_c(n) / \bar{C}_a^n a_{HX}^n = K^n \beta_n. \quad (13)$$

Концентрация соли амина

$$\bar{C}_c = \sum_n \beta_n [\bar{C}_c(1)]^n = \sum_n K^n \beta_n \bar{C}_a^n a_{HX}^n. \quad (14)$$

Наиболее подробно изучены закономерности экстракции серной кислоты. Уже в первой работе по извлечению серной кислоты бензольными растворами ТОА [45] было установлено, что эффективная константа экстракции остается постоянной лишь до концентрации сульфата ТОА 0,02 М, а затем возрастает. Отклонения от идеальности объяснялись «полимеризацией» сульфата ТОА в бензоле.

При использовании метода сдвига равновесия для определения состава соединения, которое образуется при экстракции сульфата урана с сульфатами аминов, было установлено [13, 14], что коэффициент распределения урана пропорционален концентрации «свободного» сульфата амина в степени примерно 0,5. В то же время, согласно данным о насыщении, одна молекула сульфата урана взаимодействует с двумя молекулами сульфата ТОА [18, 46]. Это расхождение также объяснялось образованием ассоциатов, находящихся в устойчивом коллоидно-дис-

персном состоянии. Однако независимые физико-химические исследования показали, что в безводных бензольных растворах сульфат ТОА мономерен [25, 47] и ассоциирует только в небольшой степени при введении в органическую фазу воды [48, 49]. Столь слабая ассоциация позволяет объяснить лишь небольшую часть отклонений от идеальности органической фазы рассматриваемых экстракционных систем.

Эффективные константы экстракции одноосновных неорганических кислот растворами аминов также сильно зависят от концентрации образующихся аммониевых солей. Часто экспериментальные данные представляют в координатах $\lg \bar{C}_c - \lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})$. Тогда, если считать, что отклонения от идеальности вызваны только ассоциацией соли амина в органической фазе и выполняются уравнения (10)–(14), то для тангенса угла наклона касательной к кривой в этих координатах можно записать

$$\frac{\partial \lg \bar{C}_c}{\partial \lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})} = \frac{\sum_n n K^n \beta_n \bar{C}_a^n a_{\text{HX}}^n}{\sum_n K^n \beta_n \bar{C}_a^n a_{\text{HX}}^n} = \bar{n}, \quad (15)$$

где \bar{n} — средняя степень ассоциации соли амина в органической фазе.

Экспериментальные данные показывают (см., например [8, 20]), что при небольших концентрациях аммониевой соли тангенс угла наклона близок к единице (прямолинейный участок), т. е. ассоциация отсутствует. Далее с увеличением \bar{C}_c тангенс угла наклона постепенно начинает увеличиваться и наконец при некоторых концентрациях касательная становится перпендикулярной оси абсцисс. Отсюда был сделан вывод, что средняя степень ассоциации стала бесконечной, что трактовалось как образование коллоидного раствора. Однако при дальнейшем увеличении $\lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})$ кривая еще больше отклоняется к ординате и тангенс угла наклона становится отрицательным, что свидетельствует о неприменимости уравнения (15) и всей рассмотренной концепции для описания экстракции в этой области. Отметим, что при концентрациях, соответствующих вертикальному положению касательной, средняя степень ассоциации, согласно независимым данным [20], отнюдь не равна бесконечности.

Рассматриваемое явление долгое время не находило общепризнанного объяснения. Например, Даймонд [8] полагал, что «аномальные» зависимости связаны с изменением свойств чистого растворителя из-за присутствия большого количества ионов, в результате чего растворитель приобретает свойства совершенно нового вещества с лучшими экстракционными характеристиками. Позднее он пришел к выводу о том, что «аномальный» вид зависимости всецело обусловлен поведением «свободного» амина [50]: рост концентрации соли приводит к увеличению коэффициента активности амина и заметному понижению отношения коэффициентов активности компонентов органической фазы. Другие авторы [51] предположили, что «рост диэлектрической проницаемости раствора с ростом концентрации соли аммония вызывает ослабление ассоциации и увеличение константы экстракции. Наложение этих эффектов приводит к различному ходу кривых, в том числе и аномальному».

Не находил однозначного объяснения и характер зависимости экстракции солей металлов от структуры катионов солей замещенных аммониевых оснований. Извлечение солей металлов из азотнокислых растворов увеличивается в ряду первичный < вторичный < третичный < четвертичный алкиламмоний [5]. В сернокислых средах, по крайней мере для четырех- и шестивалентных актиноидов, наблюдается обратная зависимость, которая отнесена к разряду «любопытных» [19].

При рассмотрении влияния модификаторов на экстракционное равновесие часто используют модель идеального ассоциированного раствора. Согласно этой модели отклонения растворов от идеальности объясняют образованием ассоциатов или сольватов, раствор которых ведет себя как идеальный, а равновесия между ними подчиняются закону дей-

ствующих масс. Так, предполагают, что в присутствии спиртов или других сольватирующих добавок (B) образуются смешанные ассоциаты — сольваты



причем константа равновесия записывается в виде

$$\beta_{np} = \frac{[(R_3NHX)_n B_p]}{[\bar{C}_c(1)]^n [\bar{C}_B(1)]^p}. \quad (17)$$

Уравнения (16) и (17) являются более общими, чем (10) и (11). Аналогичные уравнения можно записать и для экстракции металлов. Отметим, что такой подход пока не нашел последовательного применения для описания влияния модификаторов на экстракцию аминами. Чаще всего уравнения (16) и (17) используют, когда $n=1$ [14, 15]. Однако с помощью этих уравнений вряд ли удастся объяснить некоторые «аномальные» закономерности экстракций, например прохождение коэффициента распределения металла через максимум с ростом концентрации спирта [52].

Объяснение рассмотренных и ряда других «аномальных» закономерностей стало возможным после разработки методов последовательного учета влияния различных взаимодействий на активность солей замещенных аммониевых оснований.

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПОНЕНТОВ В РАСТВОРАХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Органическая фаза аминных экстракционных систем представляет собой многокомпонентный раствор, содержащий в общем случае разбавитель, амин, нейтральную и кислую соли амина, воду, модификатор и экстрагируемые комплексы металлов. Характерной особенностью этих растворов является то, что амины и образующиеся при экстракции аммониевые соли представляют собой нелетучие вещества, слабо растворимые в воде. В настоящее время не существует прямых методов определения термодинамической активности подобных веществ. Поэтому активность аммониевых солей обычно определяют косвенными методами по активности других компонентов раствора.

1. Экспериментальные методы

Наиболее часто в растворах аммониевых солей определяют активность растворителя. Так как существующие методы неравноценны, необходимо кратко на них остановиться. Прямой метод измерения давления паров растворителя применяют редко [53, 54], так как он требует весьма сложной аппаратуры и не позволяет исследовать достаточно разбавленные растворы, в которых мольная доля растворенного вещества $x_2 < 0,01$. Наиболее точным и чувствительным, по-видимому, является криоскопический метод определения активности растворителя. С его помощью были исследованы растворы в бензole с мольностью до 0,0003 [55—57]. Основным недостатком криоскопического метода является необходимость проводить исследования при температуре замерзания растворителя. Вследствие этого практически невозможно определить влияние природы растворителя и температуры на активность компонентов раствора. Из обычных применяемых в экстракции разбавителей широко используется для криоскопических измерений только бензол. Лишь отдельные исследования выполнены с циклогексаном и *n*-ксилолом [58].

Эбулиометрический метод с использованием маностатирования выгодно отличается от криоскопического возможностью проведения исследований с большим числом летучих растворителей при различных температурах. Эбулиометрию широко применяют при изучении растворов полимеров. Разработанные для этих целей приборы позволяют прово-

дить измерения в растворах с концентрацией растворенного вещества до 0,0003 моль/кг и даже ниже [59—61].

Изопиестический метод, а также метод изотермической дистилляции применимы лишь к растворам с концентрацией не ниже 0,01 моль/кг. Исследования этими методами раньше проводили при температурах, близких к комнатным (от 25 до 50°С), с использованием таких растворителей, как бензол, тетрахлорметан, циклогексан и хлороформ [20, 62—64]. Позднее была развита техника измерений, пригодная для изучения растворов в менее летучих растворителях (толуол, хлорбензол, бутилбензол и хлорнафталин) при температурах до 130°С [65].

Рассмотренные выше методы позволяют непосредственно определять только активность растворителя a_1 . Тем не менее во многих работах экспериментальные данные представлены в виде средних степеней ассоциации растворяющего вещества \bar{n} :

$$\bar{n} = \ln x_1 / \ln a_1 = 1/\varphi, \quad (18)$$

где x_1 — мольная доля растворителя, φ — осмотический коэффициент. Значения \bar{n} дают наглядное представление об отклонениях от идеальности в растворах и широко используются в теории ИАР. Эта теория справедливо критиковалась за недостаточную четкость физических представлений, положенных в ее основу. Однако, если не придавать физического смысла рассчитываемым по уравнениям (11), (13) и (17) константам ассоциации (сольватации), то теорию ИАР можно рассматривать как метод описания отклонений от идеальности, при котором активность растворенного вещества равна концентрации его мономера.

Другим компонентом органической фазы аминных экстракционных систем, активность которого легко определить, является вода. На практике, однако, поступают наоборот: определяют концентрацию воды в органической фазе в зависимости от ее активности a_w . Для этого обычно применяют титрование реагентом Фишера, хотя известны и другие методы. Насыщение органической фазы водой при определенной ее активности часто проводят изопиестическим методом в условиях термостатирования [12]. Популярная ранее методика уравновешивания органической фазы с водным солевым раствором с известной a_w имеет ряд недостатков и сейчас применяется редко.

Активность других компонентов органической фазы аминных экстракционных систем пока экспериментально не определялась. В принципе возможно определение активности ряда веществ, используемых в качестве модификаторов.

2. Методы расчета активности компонентов

Наиболее часто для расчета активности компонентов раствора по активности растворителя используют уравнение Гиббса—Дюгема в виде

$$\frac{10^3}{M_1} d \ln a_1 + \sum_{i=2}^n m_i d \ln a_i = 0 \quad (19)$$

или

$$\frac{10^3}{M_1} d \ln f_1 + \sum_{i=2}^n m_i d \ln f_i = 0, \quad (20)$$

где m_i , a_i и f_i — соответственно молярность, активность и мольный коэффициент активности i -го компонента раствора, индекс 1 относится к растворителю, M_1 — молекулярная масса растворителя.

В случае бинарных растворов при интегрировании уравнения (20) можно получить выражение

$$\ln f_2 / f_2^0 = - \frac{10^3}{M_1} \int_0^{m_2} \frac{1}{m_2} \frac{\partial \ln f_1}{\partial m_2} dm_2, \quad (21)$$

где f_2^0 — коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе. Абсолютные коэффициенты активности (стандартное состояние — чистое вещество) растворенных веществ с помощью уравнения Гиббса—Дюгема определить невозможно, поэтому при определении концентрационных коэффициентов активности обычно принимают $f_2^0 = 1$.

Уравнение (21) для расчета коэффициентов активности практически не применяют, так как при $m_2 \rightarrow 0$ в правой части появляется неопределенность. Чтобы избежать этого затруднения, используют представления об осмотическом коэффициенте. Подстановка (18) в (20) и интегрирование приводят к следующему уравнению для концентрационного коэффициента активности:

$$\ln f_2 = \varphi - 1 - \int_0^{m_2} \frac{1-\varphi}{m_2} dm_2. \quad (22)$$

При расчете коэффициентов активности по уравнению (22) обычно проводят графическое интегрирование функции $(1-\varphi)/m_2$, экстраполируя ее к $m_2 = 0$.

Для расчета активностей компонентов в многокомпонентных растворах предложено [66] использовать перекрестные соотношения. Так, для растворов с компонентами i , j и k можно записать

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial r_{kj}} \right) r_{ij} = \left(\frac{\partial \ln a_k}{\partial r_{ij}} \right) r_{kj} \quad (23)$$

и

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial r_{kj}} \right) r_{ij} = \left(\frac{\partial \ln f_k}{\partial r_{ij}} \right) r_{kj}, \quad (24)$$

где $r_{ij} = x_i/x_j$ — относительная концентрация. Частным случаем r_{ij} являются моляльные концентрации

$$m_i = \frac{10^3}{M_1} r_{ii} = \frac{10^3}{M_1} \frac{x_i}{x_1}.$$

Способ расчета энергии Гиббса раствора по парциальной молярной энергии Гиббса одного из компонентов [67], как и некоторые другие способы [68—70], нашли применение при расчете активностей компонентов металлических сплавов, но пока не использовались для интерпретации результатов исследования экстракционного равновесия.

Необходимо подчеркнуть, что различные методы расчета теоретически должны давать одни и те же результаты. Однако на практике при расчетах неизбежно вносятся неточности, не одинаковые для различных методов. Обоснованный выбор метода расчета применительно к обсуждаемым системам с целью достижения наименьшей погрешности пока невозможно провести из-за недостатка точных экспериментальных данных.

3. Бинарные растворы

Знание активностей в бинарных растворах необходимо для расчета активностей в более сложных системах. Из многочисленных бинарных растворов, которые могут образовываться с участием компонентов органической фазы аминных экстракционных систем, до настоящего времени исследованы только растворы типа соль амина (или амин) — неполярный растворитель.

Незначительные отклонения от идеальности наблюдались в растворах воды [71] и аминов [20, 62] в неполярных органических растворителях, поэтому концентрационные коэффициенты активности этих веществ в бинарных растворах можно считать равными единице.

Заметная ассоциация имеет место в растворах спиртов в неполярных органических растворителях. Коэффициенты активности спиртов в бинарных растворах могут быть легко рассчитаны исходя из экспериментальных данных по уравнению (22).

Большое число работ посвящено бинарным растворам замещенных аммониевых солей, степень ассоциации которых меняется в широких пределах. Анализ экспериментальных данных [15] показал, что ассоциация аммониевых солей увеличивается в следующих случаях: 1) с увеличением радиуса аниона (при одинаковом катионе) в ряду фторид < хлорид < бромид < тиоцианат < нитрат < иодид < перхлорат; 2) с уменьшением длины радикала аммониевого катиона; 3) с уменьшением температуры; 4) с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя в ряду нитробензол > хлороформ > бензол > ксиол > тетрахлорметан > циклогексан > алканы; 5) с уменьшением степени замещения при атоме азота для солей с одинаковым анионом в ряду третичные < < вторичные < первичные амины. Соли четвертичных аммониевых оснований занимают промежуточное положение между солями третичных и вторичных аминов. За время, прошедшее после опубликования обзора [15], появилось много новых работ (см., например, [1, 3, 5]) по ассоциации аммониевых солей, которые подтвердили указанные выше закономерности.

Считается, что образование межмолекулярных водородных связей в основном способствует ассоциации солей первичных и вторичных аминов. Основной причиной ассоциации солей третичных аминов и четвертичных аммониевых оснований, дипольные моменты которых весьма велики (см., например, [1]), является электростатическое притяжение между молекулами (главным образом диполь-дипольное взаимодействие), хотя в некоторых случаях (кислые соли) происходит, вероятно, и образование межмолекулярных водородных связей. Так, дипольные моменты молекул бисульфатов третичных аминов меньше, чем молекул хлоридов или бромидов этих же аминов, однако последние ассоциированы в меньшей степени, чем бисульфаты [1, 72].

Имеется сравнительно мало данных об ассоциации комплексных аммониевых солей с солями металлов в бинарных растворах. Отчасти это объясняется недостаточной устойчивостью многих комплексных солей, вследствие чего для сдвига равновесия в растворы необходимо вводить простые аммониевые соли. В случае устойчивых комплексных солей степень ассоциации меняется в широких пределах: от 1 для комплекса сульфата уранила с сульфатом триоктиламмония в бензоле [72] до 10 и выше для тетрахлор- и тетрабромферратов тетрагептиламмония [62]. Методом ЯМР установлено [73], что ассоциация ацидокомплексов нитратов лантаноидов с нитратами третичных аминов увеличивается с уменьшением длины *n*-алкильных радикалов в катионах солей, а также при замене симметричных катионов несимметричными.

Высокая степень ассоциации затрудняет расчет коэффициентов активности аммониевых солей по уравнению (22). Так, в растворах бромида тридодециламмония в циклогексане при минимальной концентрации 0,0077 M средняя степень ассоциации $\bar{n}=1,83$ [62], что соответствует $\varphi=0,546$. В то же время для надежной экстраполяции к бесконечному разбавлению при расчете по уравнению (22) необходимо, чтобы значения φ были близки к единице или по крайней мере были больше 0,9 при минимальной концентрации растворенного вещества. При исследовании бинарных растворов аммониевых солей это условие удается выполнить чрезвычайно редко (измерения необходимо проводить в интервале концентраций $10^{-4} \div 10^{-3}$ M). Вследствие этого были предприняты попытки аппроксимировать зависимости $\ln f_1$ или φ от концентрации растворенного вещества различными функциями и уже затем проводить интегрирование уравнений (21) и (22).

Для этого использовали полиномиальное разложение [62]

$$\ln f_2 = A + Bm_2 + Cm_2^2 + Dm_2^3, \quad (25)$$

где индекс 2 относится к аммониевой соли; коэффициенты A , B , C и D отличны от 0. Так как из определения концентрационного коэффициента активности следует, что $\ln f_2=0$ при $m_2=0$, то уравнение (25) можно рассматривать как интерполяционную формулу, применимую лишь в

интервале концентраций, исследованных в работе [62]. Значения $\lg f_2$, вычисленные по уравнению (25), как отмечают авторы [62], могут отличаться от истинных на некоторую постоянную величину вследствие неточности экстраполяции к бесконечному разбавлению при интегрировании уравнения Гиббса—Дюгема. Как показано в [74], величина $\Delta \lg f_2$ может достигать примерно 0,15.

Другой подход был использован в работе [63], где подынтегральная функция в (22) представлена в виде полинома

$$\frac{1-\varphi}{m_2} = A + Bm_2 + Cm_2^2 + Dm_2^3 + Em_2^4. \quad (26)$$

Очевидно, что такое разложение предпочтительнее, чем (25), так как подстановка (26) в (22) и интегрирование приводят к такому полиному для $\lg f_2$, который обращается в нуль при $m_2=0$. Однако зависимость $(1-\varphi)/m_2$ от m_2 является криволинейной, напоминающей гиперболическую. Для таких зависимостей аппроксимация полиномом не является эффективной и значения коэффициентов полинома весьма чувствительны к изменению области аппроксимации. Широкая проверка применимости уравнения (26) пока не проводилась. Отметим, что обратная функция $m_2/(1-\varphi)$ близка к линейной.

Для растворов аммониевых солей в неполярных растворителях было предложено использовать уравнение [75]

$$m_2^2/\ln f_1 = b_0 + b_1 m_2. \quad (27)$$

Это уравнение полезно для экстраполяции данных в область бесконечно разбавленных растворов, поскольку заметные отклонения от линейности наблюдаются лишь при больших концентрациях. Подстановка (27) в (21) и интегрирование приводят к уравнению

$$\ln f_2 = -\frac{10^3}{M_1 b_1} \left[\ln \left(1 + \frac{b_1}{b_0} m_2 \right) + \frac{b_1 m_2}{b_0 + b_1 m_2} \right]. \quad (28)$$

Таким образом, расчет коэффициентов активности в бинарных растворах аммониевых солей сводится к определению двух эмпирических параметров — b_0 и b_1 . Этим уравнения (27) и (28) выгодно отличаются от других, применяемых для описания термодинамических функций в этих растворах. Значения параметров b_0 и b_1 для ряда растворов приведены в [1]. Отметим, что при $m_2 \ll 10^3/M_1$ уравнение (27) преобразуется к виду

$$\frac{m_2}{1-\varphi} = \frac{M_1}{10^3} (b_0 + b_1 m_2). \quad (29)$$

Во многих работах для описания отклонений от идеальности в бинарных растворах аммониевых солей используют теорию ИАР. Однако расчет с помощью этой теории констант ассоциации для одних и тех же растворов приводит к неоднозначным результатам. Например, для системы хлорид тридодециламмония — *o*-ксилол имеется два альтернативных описания [76, 77].

Коэффициенты активности (или константы ассоциации, что в определенной степени эквивалентно) в бинарных растворах часто применяют для описания экстракционного равновесия. В некоторых случаях [78] этот подход оказался успешным. Однако, чтобы избежать ошибок, прежде чем использовать коэффициенты активности, найденные в бинарных растворах, следует убедиться, что введение других компонентов в раствор не влияет на величину коэффициентов активности. Для этого необходимо разработать методы расчета коэффициентов активности в многокомпонентных растворах аммониевых солей.

4. Расчет активностей растворенных веществ по активностям растворителя в многокомпонентных растворах

Наиболее сложной задачей является расчет активностей веществ в многокомпонентных растворах по активностям растворителя. Эта задача может быть упрощена и сведена к расчету изменения активности растворенного вещества при введении в раствор другого вещества. Отметим два наиболее важных случая. Для объяснения «аномальной» зависимости $\lg \bar{C}_c$ от $\lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})$ было выдвинуто предположение, что коэффициент активности амина γ_a увеличивается при введении в раствор соли амина [50]. Экспериментальные данные свидетельствуют также о том, что в органической фазе может происходить взаимодействие извлекаемого комплекса металла с солью амина. Это взаимодействие необходимо учитывать при определении q методом сдвига равновесия.

Так установлено, что при экстракции хлорного железа в органической фазе присутствуют только ионы тетрахлорферрата FeCl_4^- [79]. Однако найденные методом сдвига равновесия значения q в зависимости от условий эксперимента лежат в интервале между 1 и 2, что связывают с образованием ионов FeCl_5^{2-} или взаимодействием тетрахлорферрата и хлорида амина.

При экстракции нитратов лантаноидов нитратами аминов зависимость $\lg D$ от $\lg \bar{C}_c$ не является линейной [80], причем отклонение от линейности нельзя объяснить изменением только коэффициентов активности соли \bar{y}_c . Наконец, в некоторых случаях возможно взаимодействие между экстрагируемыми комплексами различных металлов.

Для расчета коэффициентов активностей в таких системах путем преобразования уравнения Гиббса — Дюгема и перекрестного соотношения (23) было получено следующее уравнение [81]:

$$\ln \gamma_2 = - \frac{10^3}{M_1} \int_0^{m_3} \frac{1}{m_3} \left[\frac{M_1}{10^3} + \left(\frac{\partial \ln a_1}{\partial m_2} \right)_{m_2=0; m_3} \right] dm_3, \quad (30)$$

где γ — коэффициент активности при выражении концентрации в моляльности, подстрочный индекс $m_2=0$ означает, что производная берется при концентрации $m_2 \rightarrow 0$. Уравнение (30) позволяет рассчитать изменение коэффициентов активности микроколичеств растворенного вещества при введении третьего компонента.

Уравнение (30) было использовано для определения влияния соли амина на активность амина [82]. В качестве модельной системы были выбраны трехкомпонентные растворы тетрахлорметан — тридодециламин — гидробромид тридодециламмония, для которых, по данным [20], угловой коэффициент зависимости $\lg \bar{C}_c - \lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})$ становится равным бесконечности при $0,05 \text{ M} < \bar{C}_c < 0,1 \text{ M}$.

Эбулиометрические измерения показали, что при концентрации $m_c = m_3 = 0,0482$ моль/кг выражение в квадратных скобках под знаком интеграла в уравнении (30) практически равно нулю, и коэффициенты активности $\gamma_2 = \gamma_a$ значимо не отличаются от единицы. Таким образом, предположение Даймона и Бухера [50] о существенной зависимости γ_a от концентрации соли амина в данной системе не подтвердилось и нужно искать другие объяснения аномального характера зависимости $\lg \bar{C}_c$ от $\lg (\bar{C}_a a_{\text{HX}})$.

Эбулиометрическим методом была исследована система хлороформ — хлорид тридодециламмония — тетрахлорферрат тридодециламмония [83]. Было установлено, что бинарные растворы на основе этих компонентов близки к идеальным, однако в тройных растворах наблюдается сильное взаимодействие между растворенными веществами. Действительно, вычисленные по уравнению (30) коэффициенты активности микроколичеств тетрахлорферрата амина γ_k быстро уменьшаются с ростом концентрации m_c и при $m_c = 6 \cdot 10^{-3}$ моль/кг $\gamma_k = 0,49$.

Наиболее подробно были изучены системы растворитель (тетрахлорметан или бензол) — нитрат тридодециламмония — комплексная соль

нитрата церия или европия с нитратом тридодециламмония [84]. По уравнению (30) были вычислены коэффициенты активности микроколичеств комплексных солей γ_k в зависимости от концентрации нитрата амина и показано, что γ_k меньше для солей европия, чем для солей церия [84]. Значения γ_k были использованы далее для описания зависимости коэффициента распределения микроколичеств церия и европия от концентрации тридодециламмония при постоянном составе водной фазы. Константы экстракции (точнее произведения $K\gamma_{\pm}^4$) оставались практически постоянными при изменении концентрации экстрагента в 20 раз, тогда как неучет γ_k приводил к систематическому дрейфу констант (например, при извлечении европия кажущаяся константа экстракции в исследованном диапазоне концентраций изменялась в 2—3 раза).

Уравнение (30) позволяет рассчитывать коэффициенты активности растворенного вещества только тогда, когда его концентрация очень мала (микрокомпонент). В работе [85] было выведено уравнение, позволяющее рассчитывать изменение коэффициентов активности растворенного вещества при введении в раствор другого вещества в широком диапазоне концентраций. Для этого проводили интегрирование перекрестного соотношения (24) с заменой переменных r_{12} и r_{13} на m_2 и m_3 соответственно:

$$\ln f_2 = - \frac{10^3}{M_1} \int_0^{m_3} \left(\frac{\partial \ln f_1}{\partial m_2} \right)_{m_3} \frac{dm_3}{m_3}. \quad (31)$$

Можно показать, что при $m_2 \rightarrow 0$ уравнение (31) переходит в (30). Расчет по уравнению (31) затруднен, так как зависимость $\ln f_1$ от m_2 в растворах солей аминов не является линейной. Чтобы устранить это затруднение, уравнение (31) преобразовывали к виду [85]

$$\ln f_2 = \ln f_2^0 - \frac{10^3}{M_1} \int_0^{m_3} \left[\frac{\partial \ln (f_1/f_1^0 f_1^*)}{\partial m_2} \right]_{m_3} \frac{dm_3}{m_2}, \quad (32)$$

где надстрочные индексы 0 и * означают, что коэффициенты активности определены для бинарных растворов с $m_3=0$ или $m_2=0$. Уравнение (32) было использовано для расчета коэффициентов активности γ_k комплексных солей нитратов церия и европия с нитратом тридодециламмония. Показано, что γ_k при введении соли амина в изученном диапазоне концентраций не зависит от концентрации металла [85].

Учет межмолекулярной ассоциации солей аминов в рамках модели ИАР позволил разработать математические модели экстракционного извлечения РЗЭ из азотокислых растворов, содержащих высаливатели, растворами нитратов третичных аминов [86] и четвертичных аммониевых оснований [87].

IV. ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ НА ЭКСТРАКЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

Сольватация аммониевых солей протогенными растворителями в неполярных средах изучена достаточно подробно [1, 5, 12, 15]. По данным ИК-спектроскопии, например, взаимодействие молекул спиртов или воды с анионами солей усиливается с повышением степени замещения при атоме азота оснований, а также с ростом протонного сродства аминов [88, 89]. Учет влияния сольватации на экстракционное равновесие в рамках теории ИАР не позволяет объяснить «аномальные» экстракционные закономерности. Более плодотворными для описания экстракционного равновесия и понимания существа межчастичных взаимодействий, сопровождающих извлечение кислот и солей металлов в системах, которые содержат растворы аминов и аммониевых солей, оказались представления о нестехиометрической гидратации и сольватации солей [1].

1. Гидратация аммониевых солей

Для многих систем, содержащих аммониевые соли, растворимость воды ($m_{\text{в}}$) в которых относительно велика, распределение воды описывается уравнением [90]

$$m_{\text{в}} = m_{\text{в}}^0 a_{\text{в}} (1 + k_r m_2), \quad (33)$$

где $m_{\text{в}}^0$ — растворимость воды в чистом растворителе при равновесной активности воды $a_{\text{в}}=1$, k_r — параметр гидратации, связанный со степенью гидратации h соотношением

$$h = k_r m_{\text{в}}^0 a_{\text{в}}. \quad (34)$$

Из уравнения (34) с помощью перекрестных соотношений типа (23) и (24) получено уравнение, описывающее активность растворенного вещества в тройном растворе [1]:

$$\ln a_2 = \ln a_{20} - k_r m_{\text{в}}^0 a_{\text{в}} = \ln a_{20} - h, \quad (35)$$

где a_{20} — активность растворенного вещества в бинарном растворе аммониевая соль — растворитель, не содержащем воду. Уравнение (35) ранее было получено другими методами [91—93]. Уравнения (33) и (35) были обобщены на случай многокомпонентных растворов в [94].

Таким образом, степень гидратации является количественной мерой влияния гидратации растворенного вещества на его активность при переходе от бинарных растворов к растворам, насыщенным водой при равновесной $a_{\text{в}}$. Для рассматриваемого случая, когда распределение воды в чистый растворитель и в раствор экстрагента подчиняется закону Генри, можно записать:

$$\Delta \mu_{2,\text{гидр}} = -RT h, \quad (36)$$

т. е. степень гидратации отражает изменение парциальной мольной энергии Гиббса аммониевой соли при переносе растворенного вещества из его сухого раствора в раствор, содержащий воду. Уравнение (35) можно преобразовать к виду

$$\gamma_{\text{гидр}} = \exp(-h). \quad (37)$$

Из (37) следует, что гидратация понижает коэффициент активности растворенных веществ при выборе за стандартное состояние растворов единичной моляльности со свойствами бесконечно разбавленных в сухом растворителе. Для рассматриваемого случая степень гидратации h равна числу молекул воды, связанных с молекулой растворенного вещества в органическом растворителе [95]. Следовательно, при одинаковых значениях $m_{\text{в}}^0$ гидратация приводит к тем меньшим значениям $\gamma_{\text{гидр}}$, чем выше растворимость воды в органической фазе экстракционной системы.

В ряде случаев более удобно за стандартное состояние принять раствор со свойствами бесконечно разбавленного, насыщенного водой при $a_{\text{в}}=1$. Тогда зависимость коэффициента активности γ_{21} , определенного относительно этого стандартного состояния, от $a_{\text{в}}$ имеет вид

$$\gamma_{21} = \gamma_2 \exp[h_{\infty}(1-a_{\text{в}})], \quad (38)$$

где h_{∞} — степень гидратации в бесконечно разбавленном растворе при $a_{\text{в}}=1$. Иными словами, концентрационные коэффициенты активности в растворах, насыщенных водой при $a_{\text{в}}=1$, равны концентрационным коэффициентам активности в бинарных сухих растворах. Равенство коэффициентов активности, определенных таким образом, установлено экспериментально при изучении экстракции соляной и бромистоводородной кислот растворами трилауриламмина [78]. Это равенство соблюдается в относительно небольшом диапазоне изменения концентрации солей трилауриламмония, в котором распределение воды удовлетворительно подчиняется закону Генри. Применимость уравнений (35) — (38) к

растворам аммониевых солей подтверждена результатами определения активности солей в тройных растворах [12, 91]. Диапазон изменения h для изученных солей достаточно велик. Максимальное понижение активности (на пять порядков) наблюдалось при введении воды в растворы сульфата метил-три-*n*-октиламмония.

Сведения о гидратации аммониевых солей обобщены в монографии [1]. Мольное отношение концентраций воды и соли в насыщенных водой растворах зависит от многих факторов. Для четвертичных аммониевых солей оно колеблется от 2 до 15, увеличиваясь с уменьшением молекулярной массы и симметрии катиона [96]. В растворах сульфата ТОА и солей несимметричных аммониевых оснований, где растворимость воды велика, наблюдаются значительные отклонения распределения воды от закона Генри. Эти отклонения наблюдаются также и в растворах слабо гидратированных солей аминов, но при их значительных концентрациях. Отклонения увеличиваются с уменьшением полярности используемых органических растворителей [90, 91].

При отклонениях от закона Генри изотерму распределения воды можно описать уравнением

$$m_B = \sum_{n_1, n_2} b_{n_1, n_2} a_B^{n_1} m_2^{n_2}, \quad (39)$$

где b_{n_1, n_2} — эмпирический коэффициент.

После подстановки уравнения (39) в перекрестное соотношение (23)

$$(\partial \ln a_2 / \partial \ln a_B)_{m_2} = - (\partial m_B / \partial m_2)_{a_B} \quad (40)$$

и интегрирования получаем выражение

$$\ln a_2 = \ln a_{20} - \sum_{n_1, n_2} \frac{n_2}{n_1} b_{n_1, n_2} a_B^{n_1} m_2^{n_2-1}. \quad (41)$$

Если пренебречь всеми членами с $n_1 \gg 2$ и $n_2 \gg 2$, то уравнение (41) переходит в (35). Для практических расчетов при описании влияния «нелинейной» гидратации вместо уравнения (41) используют полуэмпирическое уравнение [97]

$$\gamma_2 = \gamma_{20} \exp(-h_{\text{инт}}), \quad (42)$$

а интегральную степень гидратации $h_{\text{инт}}$, отражающую реальный вклад гидратации в понижение активности растворенного вещества, рассчитывают по изотермам распределения воды в раствор соли и в чистый растворитель. С учетом (42) уравнение (38) преобразуется к виду

$$\gamma_{21} = \gamma_2 \exp(h_\infty - h_{\text{инт}}). \quad (43)$$

Таким образом, пользуясь значениями $h_{\text{инт}}$ и h_∞ , можно осуществить переход от активностей, определенных относительно растворов в сухом растворителе, к активностям, определенным относительно растворов, насыщенных водой при ее активности a_B . В общем случае $h_{\text{инт}} \geq h_\infty$ и с ростом концентрации соли значения $\gamma_{\text{гидр}}$ уменьшаются.

Уравнения (35) — (43) позволяют выявить закономерности влияния гидратации на экстракционное равновесие. Так, гидратация наиболее сильно проявляется в системах, которые включают многоосновные кислоты, а также аммониевые соли, содержащие метильные заместители. Вклад гидратации в неидеальность органической фазы экстракционных систем уменьшается с уменьшением концентрации солей, протонного сродства их анионов и ростом полярности используемых растворителей.

Как указывалось в гл. II, наиболее известной из «аномальных» закономерностей при экстракции аминами является расхождение данных о степени ассоциации аммониевых солей, полученных на основании анализа распределения, с одной стороны, и независимых физико-химических измерений, с другой. Показано [91], что аномалии, найденные в [20] при анализе данных по экстракции одноосновных кислот растворами трилауриламина в координатах $\lg \bar{C}_c - \lg (\bar{C}_a a_{\text{НХ}})$, в еще большей степени наблюдаются для системы серная кислота — вода — бензол — ТОА,

т. е. аномалии усиливаются с увеличением растворимости воды в экстрактах. Растворимость воды в растворах сульфата ТОА не подчиняется закону Генри даже в случае разбавленных растворов, а интегральная степень гидратации увеличивается с ростом концентрации соли. Для этой системы в широком диапазоне изменения концентрации соли $\gamma_2 \approx 1$. Коэффициент активности сульфата ТОА в тройных растворах определяли двумя способами: по совместным данным криоскопических и изопиетических измерений, а также рассчитывали по уравнению (42) с использованием изотерм распределения воды в растворах соли различной концентрации [12]. Константы экстракции серной кислоты бензольными растворами ТОА, вычисленные с учетом значений γ_2 , практически постоянны. Это показывает, что в экстракционной системе серная кислота — вода — бензол — ТОА при малых концентрациях кислоты основной причиной неидеальности органической фазы является гидратация сульфата ТОА [91].

Растворимость воды заметно увеличивается с ростом концентрации галогенидных солей трилауриламина. Поэтому можно ожидать, что причиной «аномальных» зависимостей, найденных в работе [20], также является гидратация солей, а не их ассоциация.

Учет влияния гидратации на активность сульфата ТОА также позволил устраниТЬ противоречие между данными о составе экстрагирующего комплекса сульфата уранила, полученными методами насыщения и сдвига равновесия [98]. Угловой коэффициент зависимости $\lg D$ от $\lg a_2$ близок к 2, что свидетельствует об образовании в данной системе комплекса состава $(R_3NH)_4UCO_2(SO_4)_3$. Найденный таким образом состав комплекса идентичен установленному методом насыщения.

В работах [99—101] коэффициенты активности ряда аммониевых солей были найдены по изотерме поверхностного давления на границе раздела фаз раствор соли в ароматическом углеводороде — вода. При замене аниона соли R_3NX значения γ_2 уменьшаются в ряду перхлорат < иодид < бромид < хлорид. На этом основании был сделан вывод о том, что наиболее ассоциированными являются те соли, анионы которых хуже экстрагируются [17, 18]. Однако это противоречит данным об ассоциации солей в сухих растворах, полученным независимыми методами [99]. Понятно, что инверсия указанного ряда обусловлена гидратацией солей, которая резко усиливается с ростом протонного сродства их анионов и вносит больший вклад в неидеальность растворов, чем ассоциация солей.

Обращение ряда активности солей в тройных растворах по сравнению с бинарными растворами наблюдается и в других случаях. Так, вследствие значительных различий в гидратации аммониевых солей разной степени замещения наблюдаемые экстракционные закономерности часто не удается объяснить на основе представлений о реакционной способности аминов и аммониевых солей в их сухих растворах.

Выше упоминалось, что извлечение металлов из сернокислых растворов увеличивается в ряду четвертичный < третичный < вторичный алкиламмоний. В то же время спектроскопические исследования показывают, что электронодонорные свойства анионов аммониевых солей возрастают с ростом степени замещения при атоме азота оснований [102]. Эту «аномальную» зависимость экстракции солей металлов из сернокислых растворов от природы катиона аммониевой соли часто связывают со стерическим эффектом [8, 9]. Однако было показано, что наблюдаемая закономерность также обусловлена влиянием гидратации на активность аммониевых солей [1]. Действительно, при одинаковой концентрации сульфатов вторичного и четвертичного алкиламмония их степени гидратации различаются примерно на 7 единиц. Учитывая стехиометрию образующегося комплекса, можно показать, что в этом ряду за счет различной гидратации солей должно наблюдаться уменьшение коэффициента распределения. Например, для сульфата уранила он уменьшается примерно в 10^6 раз [103]. Реально наблюдаемое различие экстракционной способности аммониевых солей рассматриваемого ряда

существенно меньше из-за роста реакционной способности с увеличением степени замещения при атоме азота оснований.

Метилдиалкил- и диметилалкиламины являются более слабыми основаниями, чем триалкиламины, поэтому следует ожидать, что константы экстракции ими кислот будут несколько меньше. Действительно, константа экстракции азотной кислоты растворами ТОА несколько выше, чем растворами метилдиоктиламина [104]. Однако при экстракции соляной и серной кислот наблюдается обратная картина [5]. Было показано [12], что «аномальное» повышение констант экстракции метилзамещенными третичными аминами количественно соответствует различию степеней гидратации хлоридов и сульфатов этих аминов по сравнению с соответствующими солями ТОА в неполярных растворителях.

Таким образом, известные в настоящее время «аномальные» закономерности в системах с аминами и аммониевыми солями можно объяснить, лишь учитывая влияние гидратации на активность компонентов органической фазы. В экстракционных системах, содержащих амины, роль гидратации в целом возрастает по мере уменьшения интенсивности кислотно-основного взаимодействия между компонентами. Гидратация оказывает нивелирующее действие на экстракцию неорганических кислот. Распределение солей между фазами обычно сопровождается вытеснением воды из органической фазы. Следовательно, гидратация способствует извлечению аминами неорганических кислот, но оказывает депрессирующее влияние на экстракцию солей металлов.

2. Сольватация аммониевых солей

Для интерпретации данных об экстракционном равновесии в системах, содержащих модификаторы, необходимы сведения об активности компонентов в тройных системах растворитель—аммониевая соль—спирт, растворитель—спирт—вода и в четверных системах растворитель—аммониевая соль—вода—спирт.

При термодинамическом исследовании тройных растворов растворитель—аммониевая соль—спирт обычно определяют только активность растворителя, а расчет активности соли проводят с использованием перекрестных соотношений (23) и (24). Близкая аналогия между явлениями гидратации аммониевых солей и их сольватации спиртами позволяет упростить расчет активности соли. Тогда уравнение (33) можно записать в виде [105, 106]:

$$m_{\text{сп}} \gamma_{\text{сп}}^* = a_{\text{сп}} (1 + k_c m_2), \quad (44)$$

где $a_{\text{сп}}$ и $m_{\text{сп}}$ — соответственно активность и молярность спирта в тройном растворе, $\gamma_{\text{сп}}^*$ — коэффициент активности спирта в бинарном растворе ($m_2=0$) при той же концентрации $m_{\text{сп}}$, k_c — параметр сольватации.

Из-за трудности определения активности спиртов в тройных растворах справедливость уравнения (44) нельзя проверить экспериментально. Поэтому приходится ограничиваться проверкой правильности уравнений для активности аммониевой соли и растворителя, которые получены на основе выражения (44).

При выводе уравнения для активности аммониевой соли в [105] было использовано перекрестное соотношение (23) в виде

$$(\partial \ln a_2 / \partial m_{\text{сп}})_{m_2} = (\partial \ln a_{\text{сп}} / \partial m_2) m_{\text{сп}}. \quad (45)$$

После дифференцирования (45) по m_2 и интегрирования по $m_{\text{сп}}$ было получено уравнение

$$\ln a_2 = \ln a_2^0 - \frac{k_c}{1 + k_c m_2} m_{\text{сп}}. \quad (46)$$

Подстановка (44) и (46) в уравнение Гиббса—Дюгема (19) и интегрирование приводят к следующему уравнению для активности раствори-

теля [106]:

$$\frac{10^3}{M_1} \ln \frac{a_1}{a_1^0 a_1^*} = \frac{k_c m_c m_{cn}}{1 + k_c m_2}, \quad (47)$$

где a_1^0 и a_1^* — активности растворителя в соответствующих бинарных растворах при $m_{cn}=0$ и $m_2=0$. Уравнения (44), (46) и (47) были обобщены на многокомпонентные растворы [94].

Уравнение (47) было использовано для обработки результатов криоскопических измерений [49] в трехкомпонентных системах бензол—сульфат триоктиламмония—*n*-октанол и бензол—сульфат триоктиламмония—метанол методом изомоляльных серий. Ранее [49] эти результаты были описаны в предположении об образовании дисольватов триоктиламмония. При этом вычисленные значения констант устойчивости дисольватов изменялись от 393 до 783 для первой системы и от 1020 до 4800 для второй. Интервал изменения вычисленных по этим же данным параметров сольватации k_c был существенно меньше: от 11,6 до 17,1 для первой системы и от 21,1 до 25,4 для второй. Таким образом, уравнение (47) лучше описывает экспериментальные данные по сольватации аммониевых солей, чем уравнения, основанные на стехиометрических представлениях.

При небольших концентрациях спирта уравнение (47) упрощается и приобретает вид

$$\frac{10^3}{M_1} \ln \frac{a_1}{a_1^0} = - \frac{m_{cn}}{1 + k_c m_2}. \quad (48)$$

Уравнение (48) было использовано для расчета параметров сольватации по эбулиометрическим данным. Результаты, представленные в таблице, показывают, что параметры сольватации аммониевых солей уменьшаются с ростом температуры, а также радиуса аниона и длины алкильного радикала катиона соли. Для сопоставления данных по влиянию «инертных» растворителей были вычислены параметры сольватации солей, которые оценивали в молярной шкале концентраций $k_c' = k_c/d_0$, где d_0 — плотность растворителя. Значения k_c' при замене растворителя уменьшаются в ряду *n*-пентан—циклогексан—тетрахлорметан—бензол, т. е. с ростом полярности растворителей. Подобные закономерности отмечались ранее при гидратации аммониевых солей [15, 90], что свидетельствует о близости явлений сольватации и гидратации. Однако наблюдаются и некоторые отличия: при сольватации спиртами сульфата триоктиламмония, хлоридов метилдиоктиламмония и тетраамиламмония явление, аналогичное нелинейной гидратации, обнаруженной для этих систем, не имеет места.

Сведения о гидратации спиртов в неполярных растворителях немногочисленны. Известно, что в присутствии спиртов растворимость воды несколько возрастает. Распределение воды при относительно небольших концентрациях спирта описывается уравнением (33), причем степень гидратации спиртов обычно невелика. Так, при $a_b=1$ степень гидратации *n*-октанола h_{cn} в бензole равна 0,052 [110] или 0,049 [107], а в тетрахлорметане 0,043 [110]. Эти данные показывают, что введение спиртов в неполярные растворители не приводит к существенному изменению активности воды в органической фазе.

Уравнение Гиббса — Дюгема для четырехкомпонентной системы растворитель—аммониевая соль—вода—спирт можно записать в виде

$$\frac{10^3}{M_1} \frac{\partial \ln a_1}{\partial m_{cn}} dm_{cn} + m_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_{cn}} dm_{cn} + m_b \frac{\partial \ln a_b}{\partial m_{cn}} dm_{cn} + m_{cn} \frac{\partial \ln a_{cn}}{\partial m_{cn}} dm_{cn} = 0, \quad (49)$$

Возможность преобразования этого уравнения к виду, удобному для расчетов, определяется характером зависимости растворимости воды от концентрации спирта. Результаты экспериментального исследования гидратации аммониевых солей в присутствии спиртов показывают су-

Параметры сольватации k_c аммониевых солей n -тетрадеканолом

Соль	Температура, °C	k_c	Δk_c	Ссылки
Растворитель — тетрахлорметан				
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	78,6	8,95	0,97	[105]
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	45	15,83	0,79	[105]
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	35	37,8	2,0	[108]
$CH_3(C_8H_{17})_2NHCl$	78,6	11,04	0,19	[106]
$(C_{12}H_{25})_3NHBr$	35	23,98	0,98	[108]
$(C_5H_{11})_4NCl$	78,6	48,3	2,8	[109]
$[(C_{12}H_{25})_3NH]_2ZnCl_4$	35	15,6	1,3	[107]
$(C_6H_{13})_4NI$	78,6	7,41	0,24	[105]
$(C_6H_{13})_4NI^{*1}$	78,6	7,30	0,19	[107]
$(C_6H_{13})_4NI^{*2}$	78,6	7,45	0,65	[107]
$(C_8H_{17})_4NI$	78,6	6,91	0,40	[109]
$(C_4H_9)_3C_8H_{17}NI$	78,6	9,65	0,44	[109]
$(C_4H_9)_3C_8H_{17}NI$	78,6	22,0	2,90	[107]
$[(C_{12}H_{25})_3NH]_2CoCl_4$	78,6	20,8	1,8	[107]
Растворитель — бензоль				
$[(C_8H_{17})_3NH]_2SO_4^{*3}$	5,5	14,46	0,74	[106]
$[(C_8H_{17})_3NH]_2SO_4^{*4}$	5,5	23,20	0,60	[106]
$[C_6H_5(C_{10}H_{21})NH_2]SO_4^{*3}$	5,5	3,93	0,22	[106]
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	80,6	4,2	1,3	[108]
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	35	14,20	0,43	[108]
$(C_{12}H_{25})_3NHBr$	35	9,75	0,55	[108]
$(C_4H_9)_4NI$	80,6	4,15	0,41	[108]
$(C_8H_{17})_4NI$	80,6	3,64	0,26	[108]
$(C_4H_9)_3C_8H_{17}NI$	80,6	4,88	0,57	[108]
$(C_8H_{17})_3C_8H_7NBr$	80,6	8,1	1,7	[108]
$(C_5H_{11})_4NCl$	80,6	22,3	1,1	[108]
Растворитель — циклогексан				
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	35	30,4	2,9	[108]
$[(C_{12}H_{25})_3NH]_2CoCl_4$	35	11,3	1,3	[107]
Растворитель — n -пентан				
$(C_{12}H_{25})_3NHCl$	36	28,4	2,5	[108]
$[(C_{12}H_{25})_3NH]_2ZnCl_4$	36	12,0	1,8	[107]

*1 Сольватация осуществляется n -деканолом; *2 то же n -гексадеканолом; *3 n -октанолом; *4 метанолом.

ществование двух типов зависимостей m_b от $m_{\text{сп}}$ [107, 110—112]. Для одних систем при небольших концентрациях спирта и постоянной активности воды справедливо уравнение

$$m_b = m_b^0 + hm_2 \mp h_{\text{сп}}m_{\text{сп}}. \quad (50)$$

Для других при добавлении спирта m_b сначала понижается, затем проходит через минимум и далее медленно растет. При этом степень вытеснения воды спиртом возрастает с увеличением протонного сродства аниона соли [112]. Последний участок кривой может быть описан уравнением (50). В системах первого типа $h \leq 1$, тогда как в системах второго типа минимум растворимости воды отвечает $h \approx 1$.

Для систем, гидратация солей в которых описывается уравнением (50), производная $\partial \ln a_b / \partial m_{\text{сп}} \approx 0$, поскольку значения $h_{\text{сп}}$ обычно невелики. В этом случае уравнение (49) переходит в уравнение Гиббса — Дюгема для трехкомпонентной системы. Это означает, что в таких системах гидратация и сольватация аммониевых солей происходят независимо друг от друга и при расчете влияния спиртов на активность аммониевых солей в присутствии воды можно использовать те же уравнения и параметры сольватации, что и для безводных растворов.

Растворимость воды в системах растворитель—аммониевая соль—комплексная соль металла—спирт также в ряде случаев можно описать уравнением (50). Для описания влияния сольватации на активность компонентов в подобных системах предложено использовать уравнение [107]

$$m_{\text{сп}} \gamma_{\text{сп}}^* = a_{\text{сп}} (1 + k_{2c} m_2 + k_{3c} m_3), \quad (51)$$

где k_{2c} и k_{3c} — параметры сольватации аммониевой соли и комплексной соли металла соответственно. Это уравнение использовано [107, 113] для описания экстракции микроколичеств металлов, что позволило исключить влияние на равновесие изменения концентрации экстрагента по мере его насыщения. В этом случае $m_3 \rightarrow 0$ и на основе уравнения (51) с помощью перекрестного соотношения (45) можно получить соотношения

$$\ln (a_2/a_2^0) = -k_{2c} m_{\text{сп}} / (1 + k_{2c} m_2) = \ln (\gamma_2/\gamma_2^0) \quad (52)$$

и

$$\ln (a_3/a_3^0) = -k_{3c} m_{\text{сп}} / (1 + k_{2c} m_2) = \ln \gamma_3, \quad (53)$$

где γ_2 и γ_3 — коэффициенты активности соответственно аммониевой соли и комплексной соли металла в присутствии спирта, γ_2^0 — коэффициент активности аммониевой соли в бинарном растворе, $\gamma_3^0 = 1$. При постоянных составе водной фазы и концентрации аммониевой соли подстановка (52) и (53) в (9) приводит к уравнению

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{q k_{2c} - k_{3c}}{1 + k_{2c} m_2} m_{\text{сп}}, \quad (54)$$

где D_0 — коэффициент распределения микроколичеств металла в отсутствие спирта.

Уравнение (54) использовано для описания влияния *n*-тетрадеканола на экстракцию микроколичеств хлоридов трехвалентного железа, двухвалентных кобальта и цинка растворами хлорида тридодециламмония в тетрахлорметане [107, 113]. В этой системе введение спирта практически не влияет на гидратацию экстрагента. Экспериментальные данные обрабатывали по уравнению линейной регрессии

$$\ln D = \ln D_0 - b m_{\text{сп}}. \quad (55)$$

Расчет по уравнению (55) с использованием приведенных в таблице параметров сольватации приводит к значениям b , которые практически не отличаются от значений, найденных по экспериментальным данным о распределении.

Описывать системы, в которых введение спирта вызывает первоначально уменьшение гидратации аммониевой соли еще более сложно [52]. В этом случае коэффициент распределения соли металла проходит через максимум с ростом концентрации спирта. При этом положение максимума совпадает с положением минимума на кривой зависимости содержания воды в органической фазе от концентрации спирта. Восходящая ветвь зависимости коэффициента распределения соли металла от концентрации спирта обусловлена возрастанием активности аммониевой соли из-за уменьшения ее гидратации при введении спирта, а нисходящая ветвь — уменьшением активности соли из-за ее сольватации. Эта нисходящая ветвь кривой описывается уравнениями типа (54) и (55). Расчетное увеличение активности аммониевой соли соответствует наблюдаемому росту коэффициента распределения соли металла.

Таким образом, развитая авторами настоящего обзора нестехиометрическая модель гидратации и сольватации аммониевых солей позволяет достаточно просто описать данные по экстракционному равновесию и интерпретировать их. Получаемые с использованием этой модели результаты согласуются с данными независимых физико-химических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ягодин Г. А., Коган С. З., Тарасов В. В. и др. Основы жидкостной экстракции/Под ред. Г. А. Ягодина. М.: Химия, 1981. 400 с.
2. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. М.: Наука, 1984. 144 с.
3. Комаров Е. В., Копырин А. А., Прояев В. В. Теоретические основы экстракции ассоциированными реагентами. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
4. Шевчук И. А. Экстракция органическими основаниями (ионные ассоциаты). Киев: Вища школа, 1978. 170 с.
5. Шмидт В. С. Экстракция аминами. М.: Атомиздат, 1980. 262 с.
6. Marcus Y., Kertes A. S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. L. etc.: Wiley-Interscience, 1969. 1037 р.
7. Sekine T., Hagesawa Y. Solvent extraction chemistry. Fundamental and applications. N. Y.; Basel: Marcel Dekker, 1977. 919р.
8. Даймонд Р./Химия экстракции. М.: Атомиздат, 1971. С. 180.
9. Гринстед Р./Там же. С. 249.
10. Иванов И. М., Гиндин Л. М., Чичагова Г. Н./Химия процессов экстракции. М.: Наука, 1972. С. 207.
11. Комаров Е. В., Комаров В. Н./Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 632.
12. Сергиевский В. В./Неорганическая химия. М.: ВИНИТИ, 1976. Т. 5. С. 5. (Итоги науки и техники).
13. Тарасов В. В., Ягодин Г. А./Неорганическая химия. М.: ВИНИТИ, 1974. Т. 4. С. 5. (Итоги науки и техники).
14. Шмидт В. С., Шестериков В. Н., Межсов Э. А./Успехи химии. 1976. Т. 36. С. 2167.
15. Фролов Ю. Г., Очkin А. В., Сергиевский В. В. Некоторые теоретические вопросы экстракции аминами. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1969. 125 с.
16. Хегфельдт Э./Ионный обмен. М.: Мир, 1968. С. 512.
17. Тарасов В. В., Ягодин Г. А., Пичугин А. А./Неорганическая химия. М.: ВИНИТИ, 1984. Т. 11. С. 3. (Итоги науки и техники).
18. Колман Ч., Родди Дж./Химия экстракции. М.: Атомиздат, 1971. С. 196.
19. Flett D./Solvent extraction in metallurgical process. Antwerpen, 1972. Р. 24.
20. Müller W., Diamond R. M./J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 3469.
21. Müller W./Chem. Ztg. 1971. В. 95. S. 499.
22. Межсов Э. А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований: Справочник по экстракции/Под ред. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1977. Т. 2. 304 с.
23. Marcus Y., Kertes A. S., Yanir E. Equilibrium constants of liquid-liquid distribution reactions. Part 2. Alkylammonium salt extractants. L.: Butterworts, 1974. 85 р.
24. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Насонова Г. И./Журн. неорг. химии. 1973. Т. 18. С. 1705.
25. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В./Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1963. Вып. 43. С. 58.
26. Вольдман Г. М., Миронова Е. А./Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. С. 172.
27. Tarasov V. V., Pichugin A. A., Novikov A. P. et al./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 11. P. 40.
28. Scibona G., Orlandini F., Danesi P. R./J. Inorg. and Nucl. Chem. 1966. V. 28. P. 1701.
29. Tsoucaris G./Acta Crystallogr. 1961. V. 14. P. 917.
- 29a. Rozen A. M./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 1. P. 62.
30. Тицкий Г. Д., Туровская М. К., Литвиненко Л. М./Журн. орг. химии. 1983. Т. 19. С. 2349.
31. Холькин А. И., Кузьмин В. И., Протасова Н. В./Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. С. 1245.
32. Kholkin A. I., Kuzmin V. I., Protasova N. V. et al./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 1. P. 70.
33. Розен А. М., Холькин А. И./Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. С. 661.
34. Belova V. C., Kholkin A. I., Mühl P. et al./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 3. P. 191.
35. Гончаров В. И., Генов Л. Х., Сергиевский В. В., Ягодин Г. А./Радиохимия. 1979. Т. 21. С. 563.
36. Le S., Li D., Ni J./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap., M., 1988. V. 3. P. 238.
37. Chekmarev A. M., Chizhevskaya S. V., Mrnka M. et al./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap., M., 1988. V. 3. P. 266.
38. Ivanova S. N., Druzhinina I. A., Zubareva A. P. et al./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 3. P. 198.
39. Степанов С. И., Федотов О. Н., Сергиевский В. В. и др./Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. С. 2080.
40. Вопросы физической химии растворов электролитов/Под ред. Г. И. Микулина. Л.: Химия, 1968. 418 с.
41. Соловкин А. С. Высаливание и количественное описание экстракционных равновесий. М.: Атомиздат, 1969. 124 с.
42. Фролов Ю. Г./Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 429.
43. Сергиевский В. В., Шур В. А., Дубровская В. В./Растворы. Расплавы. М.: ВИНИТИ, 1986. Т. 3. С. 3. (Итоги науки и техники).

44. Bagreev V. V., Zolotov Yu. A., Fischer C. et al.//ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. I. P. 87.
45. Allen K. A.//J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 239.
46. Coleman C. F., Brown K. B., Moore I. G., Crouse D. J.//Ind. and Eng. Chem. 1958. V. 50. P. 1756.
47. McDowell W. J., Allen K. A.//J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 747.
48. Фомин В. В., Загорец П. А., Моргунов А. Ф.//Журн. неогр. химии. 1959. Т. 4. С. 700.
49. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В.//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1965. Вып. 49. С. 190.
50. Buscher J. J., Diamond R. M.//J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 2259.
51. Комаров Е. В., Балашова И. М.//Теорет. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. С. 122.
52. Очkin А. В., Кудров А. Н.//Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 402.
53. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.//Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. С. 351.
54. Юркин В. Г., Розен А. М.//Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 492.
55. Batson F. M., Kraus C. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 2017.
56. Rothrock D. A., Kraus C. A.//Ibid. 1937. V. 59. P. 1699.
57. Copenhafer D. T., Kraus C. A.//Ibid. 1951. V. 73. P. 4557.
58. Единакова В., Хейда Я., Фохт М. и др.//Sb. VSCHT Praze. 1983. V. 28. P. 133.
59. Ray N. H.//Trans. Faraday Soc. 1952. V. 48. P. 809.
60. Pelt J. G.//Rec. trav. chim. 1960. V. 80. P. 1023.
61. Daniels T., Lehrle R. S.//J. Polym. Sci. C. 1965. P. 4533.
62. Kertes A. S., Markovits G.//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 4202.
63. Gal I. J., Paligoric I., Antonijehć V. G.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1970. V. 32. P. 1645.
64. Kertes A. S., Levy O., Markovits G.//J. Phys. Chem. 1970. V. 72. P. 3568.
65. David-Anslander J., Gutman H., Kertes A. S., Zangen M.//J. Sol. Chem. 1974. V. 3. P. 251.
66. McKay H. A. C.//Nature. 1952. V. 169. P. 464.
67. Darken L. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 2909.
68. Вагнер К. Термодинамика сплавов. М.: Металлургиздат, 1957. 179 с.
69. Schuhmann R. J.//Acta Metallurgica. 1955. V. 3. P. 219.
70. Gokken N. A.//J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 401.
71. Christian S. D., Taha A. A., Gash B. W.//Quart. Revs. 1970. V. 24. P. 20.
72. Allen K. A.//J. Phys. Chem. 1958. V. 62. P. 1119.
73. Попов С. О., Багреев В. В.//Журн. неогр. химии. 1986. Т. 31. С. 635.
74. Chekmarev A. M., Ochkin A. V., Sergievsky V. V. et al.//ISEC'80: Int. Solv. Extr. Conf. Liege. Belgium, September 6—12, 1980: Conf. Pap. Belquim, 1980. V. 2. P. 80—158.
75. Загорец П. А., Очkin А. В.//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1965. Вып. 49. С. 206.
76. Дирсен Д., Таварес М.//Химия экстракции. М.: Атомиздат, 1971. С. 279.
77. Höglfeldt E., Tavares M. J.//Trans. Royal Inst. Technol. 1968. V. 228. P. 27.
78. Levy O., Markovits G., Kertes A. S.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 551.
79. Lindenbaum S., Boyd C. E.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1238.
80. Очкин А. В., Лазаревич В. Е., Дмитриев А. Ю., Загорец П. А.//Радиохимия. 1978. Т. 20. С. 53.
81. Очкин А. В.//Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 1984.
82. Очкин А. В., Лазаревич В. Е.//Там же. 1982. Т. 56. С. 471.
83. Очкин А. В., Лазаревич В. Е.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. С. 1413.
84. Очкин А. В., Лазаревич В. Е.//Радиохимия 1982. Т. 24. С. 299.
85. Очкин А. В.//XI Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике: Тез. докл. Новосибирск, 1986. Ч. 1. С. 201.
86. Koryrin A. A., Afonin M. A., Projajev V. V.//ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap. M., 1988. V. 3. P. 145.
87. Cerna M., Stastova J., Rod V.//Ibid. 1988. V. 3. P. 149.
88. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Сергиевская Г. И.//Журн. неогр. химии. 1968. Т. 13. С. 1909.
89. Липовский А. А., Демьянова Т. А.//Журн. прикл. спектроскопии. 1968. Т. 9. С. 239.
90. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Очкин А. В., Зуев А. П.//Радиохимия. 1972. Т. 14. С. 578.
91. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Зуев А. П.//Атомная энергия. 1973. Т. 35. С. 109.
92. Klofutar C., Palik S., Ostanek M.//J. Inorg. and Nucl. Chem. 1976. V. 38. P. 1045.
93. Очкин А. В.//Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. С. 1321.
94. Ochkin A. V., Sergievsky V. V.//ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf., Moscow, July 18—24, 1988: Conf. Pap., M., 1988. V. 1. P. 127.
95. McKay H. A. C., Mathieson A. R.//Trans. Faraday Soc. 1951. V. 47. P. 428.
96. Coleman C. F.//J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 13. P. 267.
97. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В.//Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 445.
98. Сергиевский В. В., Ягодин Г. А.//Журн. неогр. химии. 1980. Т. 25. С. 1420.
99. Попов А. Н.//Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. С. 1001.
100. Хейфец В. Л., Шнеерсон А. Л.//Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. С. 528.
101. Хейфец В. Л., Шнеерсон А. Л.//Там же. 1977. Т. 50. С. 534.
102. Сергиевский В. В., Фролов Ю. Г.//Журн. структур. химии. 1967. Т. 8. С. 891.
103. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Зуев А. П., Фефянина Л. Б.//Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. С. 1956.

104. Shvedov V. P., Kopyrin A. A., Titov V. S.//J. Radioanal. Chem. 1972. V. 12. P. 421.
105. Очкин А. В.//Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 1862.
106. Очкин А. В.//Там же. 1981. Т. 55. С. 1354.
107. Кудров А. Н. Дис ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983.
108. Очкин А. В., Кудров А. Н.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 1260.
109. Очкин А. В., Кудров А. Н.//Там же. 1982. Т. 56. С. 1048.
110. Иванов И. М., Зайцев В. П.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1978. № 4. С. 18.
111. Зайцев В. П., Иванов И. М., Щипачев В. А.//Там же. 1979. № 6. С. 69.
112. Ivanov I. M., Zaitsev V. P./ISEC'88: Int. Solv. Extr. Conf. Moscow, July 18—24, 1988; Conf. Pap., M., 1988. V. I. P. 138.
113. Очкин А. В., Кудров А. Н.//VII Всесоюз. конф. по химии экстракции: Тез. докл. М.: Наука, 1984. С. 106.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева,
Московский инженерно-физический институт