

УДК 541.49 : 542.61 : 54.412.2

ЭКСТРАКЦИЯ ТИО- И ДИТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

Алимарин И. П., Родионова Т. В., Иванов В. М.

Рассмотрены основные физико-химические характеристики тио- и дитиокислот фосфора: кислотные и окислительно-восстановительные свойства, устойчивость в растворах, тautомерия, ассоциация и растворимость в неводных средах, распределение в системах вода — органический растворитель. Проанализировано влияние строения реагентов на их свойства. Обсуждены оптимальные условия и химизм экстракции, влияние заместителей и разбавителей на экстракцию диалкилдитиофосфатов металлов. Приведены примеры эффективного использования тио- и дитиокислот фосфора для разделения элементов и отделения Cu, Hg(II), Tl(I), Sn(II), As(III), Bi от других элементов. Рассмотрены перспективы применения экстракции элементов тио- и дитиокислотами фосфора.

Библиография — 157 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1500
II. Свойства тио- и дитиокислот фосфора	1501
III. Экстракция тио- и дитиокислотами фосфора	1506
IV. Использование дитиокислот фосфора для разделения элементов	1520

I. ВВЕДЕНИЕ

Номенклатура дитиокислот фосфора не унифицирована. В английской литературе дитиокислоты фосфора чаще называют диалкилдитиофосфорными кислотами или диалкилдитиофосфатами. Название «диалкилдитиофосфаты» подчеркивает принадлежность их к неполным эфирам дитиофосфорной кислоты. Соответственно для тиокислот более распространены названия диалкилтиоfosфорные кислоты и диалкилтиофосфаты. В немецкой литературе эти реагенты называются эфирами дитиофосфорной кислоты. В русской литературе закрепилось название диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты, реже встречаются названия O,O-диалкил- и O,O-диарилдитиофосфорные кислоты. Название диалкилдитиофосфаты в русской литературе относят к комплексным соединениям, например диэтилдитиофосфату никеля и т. д. В данном обзоре мы используем названия диалкил-, диарилдитиофосфорные кислоты и диалкилтио-, диарилтиоfosфорные кислоты соответственно. Под диалкилдитиофосфатами будем понимать комплексные соединения элементов с этими реагентами.

Способность комплексных соединений металлов с органическими тио- и дитиокислотами фосфора экстрагироваться в различные растворители установлена еще в 1949 г. [1, 2], а в 1965 г. опубликован обзор по экстракции этих комплексов [3]. К настоящему времени накоплен обширный материал по экстракции тио- и дитиофосфатов, нуждающийся в систематизации. Расширился круг экстрагентов, изучен механизм экстракции, разработаны схемы разделения элементов. В частности, найдены оптимальные условия экстракции многих элементов диэтилдитиофосфорной (ДЭДТФК) [3—9], ди-*n*-бутилдитиофосфорной (ДБДТФК) [5, 6], ди-фенилдитиофосфорной (ДФДТФК) [10] и ди-(2-этилгексил)дитиофосфорной (Д2ЭГДТФК) [5, 7] кислотами. Для экстракции тяжелых металлов применяли также соли диалкилдитиофосфорных кислот, имеющие в своем составе щелочные металлы [9, 11], цинк [12], никель [12, 13]. Диалкилдитиофосфаты металлов устойчивее соответствующих кис-

лот и в водных растворах, и в органических растворителях, а также проявляют более высокую селективность, что делает перспективным их использование.

Кроме того, рассмотрена возможность применения в качестве экстрагентов полных эфиров диалкилдитиофосфорных кислот — O,O,S-триалкилдитиофосфатов [14—27], аминов кислот [28, 29], бис-(диалкилдитиофосфорил)дисульфидов [30] и других производных.

Представляет интерес использование экстракции дитиоfosфатов в большой группе комбинированных методов.

Почти все диалкилдитиофосфаты не поглощают свет в видимой или ближней УФ-области спектра. По этой причине экстракционно-спектрофотометрический метод не получил широкого развития. Исключение составляют лишь способы определения в различных объектах меди [31, 32], висмута [33, 34], палладия [35, 36], основанные на способности растворов диалкилдитиофосфатов Cu(II), Bi(III) и Pd(II) поглощать в видимой части спектра.

В большем масштабе используют экстракцию дитиоfosфатов в методе экстракционной полярографии. Сочетание экстракции и полярографии позволяет определять металлы при совместном присутствии без их предварительного разделения. Так, например, дитиоfosфаты Zn, Co(II) и Ni экстрагируются вместе, но полярографически могут быть определены раздельно в смеси бензол — этанол на фоне 0,2 М LiClO₄ [37]. Изучены полярографические свойства диэтилдитиофосфатов Zn, Cd, Sb(III), Bi(III), Cr(III), U(VI), Mn(II), Fe(II), Ni [38], Cu(II) [39, 40], Pb(II) [12], Fe(II) [41], Pd [42]. Комплексы элементов с заполненными d¹⁰-оболочками дают обратимые полярографические волны в смеси растворителей бензол — этанол.

Изучалось электроокисление разнолигандных комплексов Cu, Co(II) и Ni с диэтилдитиофосфорной кислотой и основаниями — 2,2'-дипиридином, 1,10-фenantролином, аминопиридином [43, 44]. Метод экстракционной полярографии получил широкое распространение, основные теоретические выводы и практические рекомендации по его применению содержатся в обзоре [45].

Наметились тенденции к использованию диалкилдитиофосфорных кислот в экстракционно-атомно-абсорбционном анализе. Элементы определяют после их предварительного экстракционного или сорбционного (на активном угле) концентрирования в виде диалкилдитиофосфатов. Диэтилдитиофосфорную кислоту применяли для экстракционного концентрирования As, Sb и Bi из производственных никелевых электролитов [46], для концентрирования Cd, Pb и Bi из морской воды на активном угле [47] и Cu, Cd, In, Tl и Bi при анализе металлических алюминия и галлия [48]. Дибутилдитиофосфорная кислота — хороший реагент для группового экстракционного и сорбционного концентрирования из морской воды Cu, Zn, Cd, Pb и Bi, которые затем определяют атомно-абсорбционным методом [49, 50].

Первые работы по использованию диалкилдитиофосфатов в методе высокоеффективной жидкостной хроматографии указывают на возможность применения наиболее устойчивых из них, например диалкилдитиофосфатов серебра [51], для концентрирования и отделения от сопутствующих ионов.

Целью настоящего обзора является обобщение данных по экстракции дитио- и тиоfosфатов, выявление наиболее важных аспектов ее применения в аналитической химии и путей ее дальнейшего развития.

II. СВОЙСТВА ТИО- И ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА

1. Кислотные свойства

Дитио- и тиоакислоты фосфора — достаточно сильные кислоты [11, 52—57]. Водные растворы перекристаллизованных диалкилдитиофосфатов щелочных и щелочноземельных металлов имеют pH 7 и, как соли

сильных кислот, практически не гидролизуются [54]. Водный 0,109 М раствор ДЭДТФК имеет рН 1, $K_a = 2,4 \cdot 10^{-2}$. Кривая потенциометрического титрования водного раствора ДЭДТФК раствором NaOH типична для сильных одноосновных кислот. Середина скачка потенциала соответствует точно рН 7. Кривые потенциометрического титрования водных растворов ДЭДТФК и H_2SO_4 одинаковой молярности раствором NaOH практически совпадают по форме и величине скачка в точке эквивалентности [11].

Заместители у атома фосфора мало влияют на pK_a диалкилдитиофосфорных кислот [56—58]. рН-Метрическим титрованием дитиокислот в водно-этанольных растворах, содержащих 40 об. % этанола, при постоянной ионной силе 0,3 (KNO_3) и температуре $25 \pm 0,1^\circ C$ обнаружено, что величины pK_a дитиокислот почти не зависят от природы заместителей и составляют 2,00—2,25 [58]. Тот факт, что сила кислот не зависит от строения алкильных и алcoxильных радикалов, подтвержден определением pK_a в водно-изопропанольных средах, содержащих 90 об. % изопропанола (значения pK_a изменяются в пределах 2,75—2,85 [59]). По другим данным величины pK_a кислот, имеющих разные заместители, не остаются постоянными. Так, увеличение длины углеродной цепочки заместителей приводит к снижению силы кислоты: для ДЭДТФК $pK_a = -1,10$, а для ДБДТФК $pK_a = 0,22$ [62]. В абсолютном этаноле и водно-этанольных смесях условия сольватации неодинаковы, что вызывает различия в силе кислот почти на 2,5 порядка [53, 60] (табл. 1). Кроме того, разная сила кислот отчасти может быть объяснена изменением функции стеклянного электрода в абсолютном этаноле. Найдены величины pK_a некоторых дитиокислот и в других растворителях: для алифатических дитиокислот фосфора они находятся в пределах 3,60—4,40 в бензole и 2,30—2,90 в анизole [63]. Кислоты с циклическими заместителями у атомов фосфора в бензole ($pK_a = 1,90—3,23$) или анизole ($pK_a = 0,62—1,65$) являются более сильными, чем кислоты, содержащие алифатические радикалы [63, 64].

Константы диссоциации некоторых кислот в присутствии различных солей ($NaClO_4$, $NaCl$) были определены спектрофотометрически. Отмечено [65], что соединения с $P(S)S^-$ максимально поглощают при 225 нм. Исследование спектров поглощения дитиодитиофосфата калия в хлорнокислой и солянокислой средах в зависимости от кислотности водного раствора показало, что интенсивность светопоглощения при 225 нм уменьшается с увеличением концентрации минеральной кислоты, что вызвано смещением равновесия в сторону образования недиссоциированной формы кислоты (HA). Недиссоциированная форма (HA) и сопря-

Таблица 1
Константы диссоциации дитио- и тиокислот фосфора в водно-этанольных растворах и в безводном этаноле

Кислота	Значения pK_a при содержании этанола (об. %)				Ссылки
	7	40 ($\mu=0,3$)	80	100	
HS(S)P(OC ₂ H ₅) ₂	1,64	2,00	2,65	2,84	[60]
HO(S)P(OC ₂ H ₅) ₂		1,83			[55]
HS(S)P(C ₂ H ₅) ₂	1,74	2,62	2,62	5,06	[60]
HO(S)P(C ₂ H ₅) ₂		3,60			[55]
HS(S)P(OC ₂ H ₅)(CH ₃)				3,46	[60]
HS(S)P(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂		2,55			[61]
HS(S)P(<i>изо</i> -C ₃ H ₇) ₂	1,85		2,74	2,83	[60]
HO(S)P(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂		2,61			[61]
HS(S)P(C ₂ H ₅)(<i>n</i> -OC ₃ H ₇)		2,82			[61]
HS(S)P(C ₂ H ₅)(<i>n</i> -OC ₄ H ₉)		2,89			[61]
HS(S)PO(C ₆ H ₅) ₂	1,84		2,75	2,41	[60]
HS(S)P(C ₆ H ₅) ₂	1,77		2,69	3,48	[60]
HS(S)P(<i>n</i> -C ₆ H ₄ CH ₃) ₂	1,84		2,74	3,93	[60]

женная форма — дибутилдитиофосфат-ионы (A^-) — имеют разные молярные коэффициенты поглощения ($\epsilon_{HA} = 3,9 \cdot 10^3$ и $\epsilon_{A^-} = 4,15 \cdot 10^3$). Ниже приведены средние молярные коэффициенты поглощения ДБДТФК при 225 нм в растворах различной кислотности ($\mu = 1,0$; NaClO_4) [65]:

c_{H^+} , М	1,03	0,72	0,31	0,185	0,103
$\bar{\epsilon}$	4039	4062	4097	4116	4130

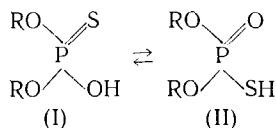
В HClO_4 константа диссоциации ДБДТФК равна $-0,24$, а в $\text{HCl} - 0,09$ (в единицах pK_a) (спектрофотометрическое определение [65]). Эти значения не совпадают с найденными методом распределения: 0,28 и 0,22 в HClO_4 и HCl соответственно [65, 66]. Для диметилдитиофосфорной кислоты (ДМДТФК) $pK_a = -0,33$ [67].

2. Устойчивость в растворах

Диалкилдитиофосфорные кислоты в водных растворах могут разлагаться с выделением H_2S и спирта, но они устойчивее диэтилдитиокарбаминовой и ксантовой кислот [11]. Предполагается, что тиокислоты фосфора в водных растворах гидролизуются по сульфгидрильной группе. Соли этих кислот в водных растворах более устойчивы. Так, концентрация натриевой соли ДЭДТФК (120 мкг/мл) остается постоянной в течение 1 недели, а ДЭДТФК разлагается за это время на 9%. В среде 1 М HCl период полураспада ДЭДТФК составляет 250 ч [11], а в среде 10 М $\text{HCl} - 4,8$ ч; для сравнения: диэтилдитиокарбаминовая кислота имеет период полураспада 1–2 ч. В серной кислоте ДЭДТФК разлагается медленнее, чем в соляной кислоте той же концентрации [11, 68]. Дифенилдитиофосфорная кислота не разлагается в нейтральных и кислых растворах в течение двух месяцев [69]. Разложение диалкилдитиофосфорных кислот представляет собой реакцию первого порядка. В среде органических растворителей диалкилдитиофосфорные кислоты устойчивы [11].

3. Таутомерия

Для тиофосфорных кислот характерно таутомерное превращение тионная форма (I) \rightleftharpoons тиольная форма (II) [53]:



В водной среде равновесие смещено в сторону образования тиольной формы, в этанольной доминирует тионная форма.

4. Распределение в системе вода — органический растворитель

Поведение дитиокислот в системах вода — органический растворитель изучено недостаточно и известно лишь для кислот, применяющихся в качестве экстрагентов. В частности, исследована экстракция диэтил-, ди-изо-пропил-, ди-*n*-бутил-, ди-изо-бутил- и ди-2-этилгексилдитиофосфорных кислот [52, 70]. В системе $\text{HCl}-\text{CCl}_4$ определены константы распределения кислот и константы кислотной диссоциации (табл. 2). Увеличение длины углеводородного радикала приводит к некоторому ослаблению кислотных свойств, что согласуется с данными [62], особенно это характерно для ДЭДТФК и Д2ЭГДТФК (табл. 2).

Экстракция ДБДТФК в CCl_4 независимо от природы минеральной кислоты (HCl , HBr , H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3) уменьшается при концентрации кислоты больше 6 М [52]. Влияние ионной силы на распределение дитиокислот имеет сложный характер. Например, при извлечении ДБДТФК из растворов с постоянным содержанием HCl добавление NaCl приводит сначала к понижению, а потом к заметному увеличению

Таблица 2

Константы распределения и константы диссоциации (в ед. pK_a) некоторых диалкилдитиофосфорных кислот при $\mu = 1$ и 25°C [52, 70]

Алкильная группа	Растворитель	$pH_{1/2}^*$	$\lg K_D$	pK_a^{**}
Этил- изо-Пропил- <i>n</i> -Бутил-	Четыреххлористый углерод	0,35	0,45	-0,10
	То же	1,89	1,90	0,00
	»	2,70	2,52	-0,22
	Метилизобутилкетон	2,77	2,54	-0,25
	<i>n</i> -Амилацетат	2,40	2,23	-0,18
	Четыреххлористый углерод	2,74	2,63	-0,10
изо-Бутил- 2-Этилгексил-	То же	4,17	5,42	-1,25
	<i>n</i> -Гептан	—	5,43	—
	Бензол	—	5,39	—

* $pH_{1/2} = pK_a + \lg K_D$, где K_D — константа распределения диалкилдитиофосфорной кислоты (органическая фаза насыщена водной фазой, а водная фаза — органической); ** K_a — константа кислотной диссоциации в воде, насыщенной органическим растворителем.

Таблица 3

Логарифмы двухфазных констант устойчивости $\lg (K_D, \text{HA}/K_a, \text{HA})$ дитиокислот фосфора $(RO)_2P(S)\text{SH}$ в системе вода — неполярный органический растворитель [71, 72]

R	$\lg (K_D, \text{HA}/K_a, \text{HA})$ в		
	гептане	CCl_4	толуоле
C_3H_7	—	1,71	1,88
изо- C_3H_7	—	1,99	2,12
C_4H_9	2,10	2,98	3,12
изо- C_4H_9	2,00	2,93	3,01
втор- C_4H_9	2,48	3,36	3,44
C_5H_{11}	3,36	4,23	4,38
изо- C_5H_{11}	3,10	4,02	4,11
втор- C_5H_{11}	3,80	4,64	4,71

Таблица 4

Логарифмы двухфазных констант устойчивости $\lg (K_D, \text{HA}/K_a, \text{HA})$ ДБДТФК и МГДТФК в системе 1 М NaClO_4 — органический растворитель [72]

Растворитель	$\lg (K_D, \text{HA}/K_a, \text{HA})$	
	ДБДТФК	МГДТФК
Толуол	3,12	3,05
Четыреххлористый углерод	2,98 3,05*	2,89 2,88*
Циклогексан	2,40	—
Гептан	2,10	1,97
Додекан	1,94	—

* Значения $\lg (K_D, \text{HA}/K_a, \text{HA})$ определены в системе CCl_4 —1 М NaCl .

коэффициента распределения реагента [52]. Из слабощелочных и нейтральных растворов дитиокислоты не экстрагируются, что вызвано образованием в этих условиях дитиофосфат-анионов. Изучена экстракция ДФДТФК из растворов HCl , HNO_3 и H_2SO_4 : она максимальна при использовании 2—7 М растворов. Однако константы распределения и константы диссоциации не определены [10]. Для диалкилдитиофосфорных кислот эти величины вообще трудно определить отдельно, поэтому часто находят отношение K_D/K_a , т. е. двухфазную константу устойчивости (табл. 3, 4).

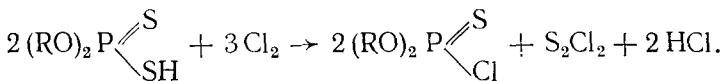
5. Полимеризация и растворимость в неводных средах

Диалкилдитиофосфорные кислоты, в отличие от фосфорных кислот, не склонны к полимеризации в неводных средах [73]. Однако ассоциация дитио- и тиокислот фосфора в неводных растворителях изучена недостаточно. Известно, что ДБДТФК не образует димеров и полимеров в CCl_4 , метилизобутилкетоне и амилацетате [52]. Криоскопическим методом установлено также отсутствие димеров и более сложных ассоциатов ДЭДТФК в бензole [74]. Не полимеризуется в неводных средах и Д2ЭГДТФК [70]. Анализ ИК-спектров ДМДТФК и ДЭДТФК показал, что в разбавленных растворах в CCl_4 эти кислоты в значительной степени мономерны [75].

На основании результатов двухфазного титрования ДБДТФК и метилгептилдитиофосфорной кислоты (МГДТФК) в циклогексане и доде-кане вычислен параметр растворимости, который применим ко всем кислотам с неразветвленными радикалами при числе атомов углерода не более восьми [76]. Соединения с группой $\text{P}(\text{S})\text{SH}$ характеризуются меньшей энергией межмолекулярного взаимодействия, чем соответствующие кислородсодержащие соединения. Так, дитиокислоты фосфора менее склонны к димеризации за счет образования межмолекулярных водородных связей, чем, например, дибутилфосфорная кислота [73]. Однако высокая поляризуемость атомов серы способствует взаимодействию дитиокислот с полярным растворителем. Поэтому можно предположить, что в неполярном растворителе можно точнее оценить параметры растворимости, чем в полярном, подвергающемся индукционному влиянию [76].

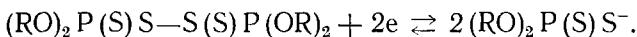
6. Окислительно-восстановительные свойства

Диалкилдитиофосфорные кислоты проявляют восстановительные свойства и легко окисляются мягкими окислителями, например иодом, с образованием *бис*-(диалкилдитиофосфорил)дисульфида [(RO)₂P(S)S]₂ — твердых легкоплавких веществ, мало растворимых в воде [77]. Например, растворимость *бис*-(диметилдитиофосфорил)дисульфида в воде при 25°С составляет $4 \cdot 10^{-5}$ М [78]. При действии хлора на дитиокислоты протекает превращение [79]



Анионы диалкилдитиофосфорных кислот окисляются на ртутном капельном и платиновом электродах. Потенциал полуволны для диэтилдитиофосфат-иона (10^{-3} М) составляет $-0,062$ В на ртутном капельном электроде (относительно насыщенного каломельного электрода) и $+0,696$ В на платиновом вращающемся микроЗлектроде [80].

Диалкилдитиофосфат-ионы и продукты их окисления образуют обратимые окислительно-восстановительные системы, для которых справедливо уравнение Нернста [78]. Их восстановление происходит в соответствии с уравнением



Потенциал системы, содержащей диалкилдитиофосфат-ионы и нерастворимые продукты их окисления, описывается следующим уравнением:

$$E = E_0 - 0,058 \lg \alpha_{(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-}.$$

Так как *бис*-(диалкилдитиофосфорил)дисульфиды мало растворимы в воде, то их насыщенный раствор можно легко получить добавлением к раствору дитиофосфат-ионов небольших количеств иода или заранее синтезированного *бис*-(диалкилдитиофосфорил)дисульфида. На практике нет необходимости вводить продукт окисления диалкилдитиофосфата, поскольку платиновый электрод приобретает постоянный потенциал даже в свежеприготовленных растворах диалкилдитиофосфатов, это, ве-

роятно, объясняется присутствием в них следов продуктов окисления реагентов. Измерение окислительно-восстановительных потенциалов компенсационным методом в цепи

$\text{Pt} | \text{KS}(\text{S})\text{P}(\text{OR})_2 (m) | (\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}_2(s), 0,1\text{M KCl} || 0,1\text{M KCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{Hg}$

привело к следующим результатам [78]:

R	$E_0, \text{В}$	R	$E_0, \text{В}$
CH_3	+0,315	C_6H_{13}	-0,015
C_2H_5	+0,255	<i>изо-</i> C_3H_7	+0,196
C_3H_7	+0,187	<i>изо-</i> C_4H_9	+0,158
C_4H_9	+0,122	<i>изо-</i> C_5H_{11}	+0,086
C_5H_{11}	+0,050		

При увеличении длины углеродной цепи радикала RO окислительно-восстановительный потенциал кислоты понижается. Дитиокислоты с разветвленными заместителями, а также с большой неразветвленной цепью окисляются несколько труднее дитиофосфатов с неразветвленной небольшой углеродной цепью.

Определены окислительно-восстановительные потенциалы [61], найденные потенциометрическим титрованием водно-этанольных растворов дитиофосфиновых кислот 0,1 М раствором I_2 в 40%-ном этаноле при $\text{pH} 6,5$ (фосфатный буферный раствор).

III. ЭКСТРАКЦИЯ ТИО- И ДИТИОКИСЛОТАМИ ФОСФОРА

1. Применяемые реагенты и оптимальные условия экстракции

Менее других как экстрагент исследована ДМДТФК. Она наиболее растворима в воде и хуже других кислот переходит в органическую фазу. Кроме того, комплексы ДМДТФК с ионами металлов наименее устойчивы и сравнительно хорошо растворимы. По-видимому, этим объясняется ограниченное применение ДМДТФК в экстракционной химии.

Исследование экстракции диметилдитиофосфата никеля $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]_2$ толуолом из 1 М раствора смеси $\text{Na}[\text{S}_2\text{P}(\text{OCH}_3)_2]$ и NaClO_4 показало, что коэффициенты распределения комплекса низки и изменяются от -2 до +1 (в ед. $\lg K_D$) [67]. В системе вода—толуол равновесие устанавливается за 30 мин. По мнению авторов [67], извлечение диметилдитиофосфата никеля из слабокислых растворов обеспечивается большой величиной константы распределения комплекса ($\lg K_{D,2} > 2$). Комплекс не ассоциирован в органической фазе даже при большой концентрации никеля в исходном водном растворе.

С палладием ДМДТФК образует нерастворимый в воде, но растворимый в CCl_4 , диэтиловом эфире и хлороформе комплекс [35], пригодный для экстракции и фотометрического определения палладия. Эта же кислота позволяет извлечь из 0,005—0,01 М HClO_4 в бензол ураниль-ионы, но коэффициенты распределения комплекса очень низки [81].

Широко исследована экстракция диэтилдитиофосфатов меди [13, 82, 83], серебра и золота [9, 82, 84, 85], висмута [86], железа(III) [83], благородных металлов [9], рутения и осмия [9, 87], палладия [42, 88]. Описаны условия извлечения с помощью ДЭДТФК из 0,1—10 М растворов HCl и 0,05—7,5 М H_2SO_4 в CCl_4 многих элементов [9].

Элементы I—III групп, а также Zn , V(III), V, Nb, Ta, Sn(II), Cr(III) и редкоземельные элементы не образуют малорастворимых соединений с ДЭДТФК и не экстрагируются.

Медь(II) извлекается количественно из 0,1—5 М растворов HCl или 0,05—6 М растворов H_2SO_4 [9], а также из слабокислых и нейтральных растворов [13]; при $\text{pH} 9$ она практически полностью остается в водном растворе. На этом основана последовательная экстракция меди и серебра раствором ДЭДТФК в CCl_4 [2]. Диэтилдитиофосфат меди применяли для фотометрического определения меди [83]. Серебро полностью экстрагируется ДЭДТФК из 0,1—3 М раствора HCl в CCl_4 [9]. В более позд-

ней работе [82] показано, что оно извлекается и из менее кислых растворов вплоть до рН 11. Золото(III) в зависимости от соотношения концентраций компонентов образует с ДЭДТФК разные продукты. Золото(I) извлекается из кислых и нейтральных сред полностью, поэтому ДЭДТФК применяют при экстракционно-атомно-абсорбционном определении золота (и серебра) в природных водах [85].

Щелочноземельные элементы и цинк не образуют комплексов, экстрагируемых ДЭДТФК. Кадмий экстрагируется не полностью из 0,1—10 М растворов HCl или 0,05—5 М растворов H₂SO₄, но полностью извлекается из сред с pH 3,0—7,0, а в присутствии 2,2'-дипиридила — при pH 6,5—8,5 [41]. Ртуть(II) извлекается количественно из 0,1—5 М растворов HCl или 0,1—7,5 М H₂SO₄, а ртуть(I) восстанавливается до элементарной [9]. Более позднее исследование [89] показало, что ртуть(II) экстрагируется из сред, содержащих 5 М HCl (или 8 М H₂SO₄) до pH 7,0. При этом в органической фазе комплекс находится в мономерной форме.

Из 0,1 М раствора HCl индий экстрагируется ДЭДТФК не полностью, а таллий(I) всего на 5%. Таллий(I) легко извлекается из слабокислых растворов [9], а в присутствии 2,2'-дипиридила — при pH 6,5—7,0 [45]. Таллий(III) восстанавливается до таллия(I) реагентом (иногда восстановление происходит в течение нескольких часов) [9].

Германий(IV) из 3 М растворов HCl не извлекается, а из растворов с меньшей концентрацией HCl экстракция неколичественна [9]. Олово(II, IV) также не полностью извлекается из 0,1—10 М HCl или 0,05—5 М H₂SO₄ [9]. Свинец(II) экстрагируется ДЭДТФК из кислых, нейтральных и щелочных растворов [9].

Мышьяк(III) количественно извлекается ДЭДТФК из слабокислых и сильнокислых растворов, а мышьяк(V) в этих условиях не извлекается. Сурьма(III) хорошо экстрагируется из 0,1—12 М растворов HCl или 0,05—2,5 М H₂SO₄, сурьма(V) при этом сначала восстанавливается, а потом экстрагируется в виде диэтилдитиофосфата [4, 9]. Диэтилдитиофосфат висмута экстрагируется в интервале кислотности от 5 М HCl (2,5 М H₂SO₄) до pH 2,5 [9, 34, 86].

Селен(IV) и теллур(IV) экстрагируются ДЭДТФК из слабо- и сильнокислых растворов. Селен(VI) извлекается только из сильнокислых растворов, вероятно, предварительно восстанавливаясь до селена(IV). Теллур(VI) даже из 10 М раствора HCl экстрагируется только на 60% [9]. Уранил-ионы извлекаются из 0,0005—0,01 М растворов HClO₄ в бензол в виде диэтилдитиофосфата уранила с очень низкими коэффициентами распределения [81].

Рений(VII) экстрагируется из 0,1 М раствора HCl, к которому прибавлен 15%-ный раствор TiCl₃, в виде диэтилдитиофосфата на 20%, а из 6 М HCl — не экстрагируется совсем. Из смеси перренат калия — диэтилдитиофосфат натрия — SnCl₂, содержащей 1—3 М HCl, рений экстрагируется бензолом, хлороформом, диэтиловым эфиром, этилацетатом, изоамилацетатом, изобутанолом [9].

Железо(III) количественно экстрагируется при pH 2—3, а при более низких значениях pH оно восстанавливается до железа(II) [9]. Для предотвращения восстановления железа(III) экстракцию проводят в присутствии H₂O₂. Константа распределения диэтилдитиофосфата железа(III) при переходе последнего в гексан равна 51,9 [83]. При низких концентрациях кобальт(II) не взаимодействует с диэтилдитиофосфатом натрия в водных растворах, однако при экстракции из растворов с высокой концентрацией кобальта экстракт окрашивается в зеленый цвет [4], характерный для комплекса кобальта(III) с ДЭДТФК. В экстракте диэтилдитиофосфат кобальта(II) окисляется кислородом воздуха за несколько часов [9]. В присутствии 2,2'-дипиридила кобальт(II) извлекается ДЭДТФК при pH 5,5—10,0 [45]. Никель(II) из 50%-ной CH₃COOH экстрагируется диэтилдитиофосфатом натрия не полностью [4]. Экстракция становится количественной после 4-кратного повторения операции. В присутствии 2,2'-дипиридила Ni(II) извлекается при pH 0,5—2,0 [41].

Рутений(III) при комнатной температуре в присутствии диэтилдитиофосфат-ионов экстрагируется четыреххлористым углеродом из 0,1—10 М раствора HCl или 0,05—7,5 М раствора H₂SO₄ [9]. Осмий(IV) из 0,1—8 М раствора HCl или 0,05—6 М раствора H₂SO₄ экстрагируется ДЭДТФК в четыреххлористый углерод неколичественно. Иридий(III) и родий(III) не извлекаются [9] из сред, содержащих HCl или H₂SO₄. Иридий(IV) восстанавливается реагентом до иридия(III), но диэтилдитиофосфат иридия(III) осаждается неколичественно; осадок экстрагируется хлороформом и четыреххлористым углеродом [4].

Платина(II) хорошо экстрагируется из кислых растворов [4]. Если платину(IV) восстановить до платины(II) в присутствии диэтилдитиофосфат-ионов при помощи SnCl₂, то из 1—10 М растворов HCl она быстро экстрагируется в CCl₄ в виде комплекса с соотношением Pt : A⁻ = 1 : 2 [90]. Палладий экстрагируется из нейтральных и слабошелочных растворов [4, 9]. Реагент применен для определения палладия в руде [88].

Диэтилдитиофосфаты образуют следующий ряд экстрагируемости: As(III) > Bi > Pb > Zn > Ni > Co > Cd [9, 61, 73]. Однако этот ряд, соответствующий оптимальным условиям экстрагирования, требует корректировки (это касается, например, положения Cd и Zn) и количественной характеристики.

Ди-изо-пропилдитиофосфорная кислота (ДИПДТФК), как и другие кислоты, образует окрашенные соединения с ионами Cu(II), Bi, Pd(II), Pt(II) [35]. Экстракция меди ди-изо-пропилдитиофосфатом цинка в CCl₄ протекает количественно из 0,1—5 М HCl, 0,05—2,5 М H₂SO₄, 0,1—5 М HClO₄, 0,1—1,5 М H₃PO₄ или 0,1—2 М HNO₃ [91]. Экстракцию меди из менее кислых растворов не изучали. Ди-изо-пропилдитиофосфат висмута экстрагируется также из кислых растворов. Экстракти характеризуются максимальным светопоглощением при 350 нм. Фотометрически можно определить 5—70 мкг висмута в 5 мл хлороформа [92]. Уранил-ионы экстрагируются ДИПДТФК из 0,0005—0,01 М растворов HClO₄ в бензол, однако коэффициенты распределения очень низки [81].

Дибутилдитиофосфорная кислота (ДБДТФК) как экстрагент изучена довольно подробно [5]. Из 42 исследованных элементов из сред, содержащих 0,03—9 М HCl или 0,1—18 М H₂SO₄, удовлетворительно экстрагируются 22. Экстракция требует всего нескольких минут и осуществляется в результате однократной операции; концентрации металла могут изменяться в широких пределах от субмикрограммовых до миллиграммовых количеств на 1 мл раствора [5]. Ионы Ag, Bi(III) извлекаются ДБДТФК количественно даже из 1·10⁻⁷ М растворов их солей. Максимально экстрагируемое количество металла зависит от исходной концентрации ДБДТФК в органической фазе, соотношения объемов фаз, растворимости образующегося комплекса в органическом растворителе.

По данным [5], Ag и Hg(II) экстрагируются ДБДТФК из кислой среды до pH 10. Медь(II) и палладий извлекаются из аммиачных растворов с pH 8. Экстракцию серебра и палладия нельзя приписать только протеканию обменной реакции с ДБДТФК и ее солями [6, 8]. Очевидно, здесь происходит также координационное и ионное взаимодействие. Переход дибутилдитиофосфата цинка в CCl₄ и гептан из хлорной [93] и соляной [94] кислот охарактеризован довольно подробно (табл. 5). Для сравнения при экстракции четыреххлористым углеродом комплекса кадмия с ДБДТФК из 1 М раствора HCl при ионной силе 1 lg K_{ex} = 5,3; lg β₂ = 9,7; lg K_D = 0,9; lg (K_{D,2}β₂) = 10,6 [95] (здесь lg (K_{D,2}β₂) — двухфазная константа устойчивости).

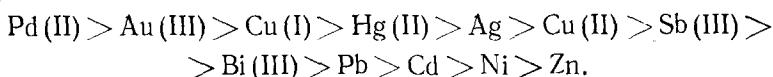
Дибутилдитиофосфат цинка был использован как экстрагент для извлечения ртути(II), которую затем определяли в экстракте полярографически [12]. Дибутилдитиофосфат никеля экстрагируется в гептан с очень высокими коэффициентами распределения (lg D > 3), однако экстракция протекает замедленно, а реэкстракция не является количественной [67]. С помощью ДБДТФК в бензоле можно извлекать из хлорнокислых растворов уранил-ионы [81].

Таблица 5

Распределение диалкилдитиофосфатов цинка в разных системах
($\mu = 1$)

Алкил	$\lg K_{ex}$	$\lg \beta_2$	$\lg K_D$	$\lg (K_D \cdot \beta_2)$
Система $\text{CCl}_4 - 1 \text{ M HCl}$ [94]				
Этил-	-10			-9,3
Бутил-	1,22	3,81	2,77	6,57
изо-Бутил-	1,29	4,00	2,70	5,77
втор-Бутил-	1,37		2,77	
2-Этилгексил-	1,40		2,86	
Система $\text{CCl}_4 - \text{HClO}_4$ [93]				
Бутил-	1,67	2,27	5,37	6,05
Система гептан — HClO_4 [93]				
Бутил-	1,85	2,27	3,78	

Дибутилдитиофосфаты образуют следующий ряд экстрагируемости [5, 73]:



В качестве экстрагента для меди предложено использовать *изо-бутил-2-этилгексилдитиофосфат* цинка в виде 50%-ного раствора в минеральном масле (техническое название ДФ-II). Это соединение применяют в качестве присадки к маслам [96]. Доступность реагента, его большая емкость по меди, низкая вязкость, хорошая совместимость с керосином обусловили его применение в гидрометаллургии [96]. При однократной экстракции коэффициенты распределения меди на 3—5 порядков выше, чем сопутствующих элементов.

Наиболее детально исследована экстракция металлов *ди-2-этилгексилдитиофосфорной* кислотой. Большое вниманиеделено не только условиям, но и механизму экстракции, определению констант экстракции и констант распределения комплексов, влиянию разбавителей. Изучена экстракция Cu(II) [97—101], Ag [102], Au(III) [103], Ca [104], In [105, 106], Tl(I) [107—109], As(III) [110, 111], Bi [112, 113].

В качестве экстрагентов опробованы и другие диалкилдитиофосфорные кислоты с большими алкильными радикалами: *н-гексил-, н-октил-, додецил-, изо-додецилдитиофосфорные* кислоты, и другие кислоты с неразветвленными радикалами $C_9 - C_{18}$. Эти кислоты практически нерастворимы в воде, в растворах кислот и щелочей. Например, растворимость Д2ЭГДТФК в воде равна 0,0088 г/л, в 1 М H_2SO_4 — 0,022 г/л и в 2 М NaOH — 0,114 г/л. Из перечисленных кислот лучше применять Д2ЭГДТФК, поскольку экстракция металлов ее растворами в органических растворителях протекает с достаточной скоростью [114]. В отличие от кислот, синтезированных из спиртов $C_8 - C_{18}$, Д2ЭГДТФК не образует устойчивых эмульсий. Указанные экстрагенты не разрушаются растворами 7—9 М HNO_3 , H_2O_2 (в присутствии HCl или H_2SO_4), Br_2 , Tl(III) и другими окислителями [114]. В отсутствие окислителей растворы Д2ЭГДТФК стабильны, их экстракционная способность не меняется со временем [114]. Реагент Д2ЭГДТФК образует настолько устойчивые комплексы с ионами металлов, что экстрагироваться могут даже соединения щелочных и щелочноземельных металлов. Константы экстракции ионов аммония и натрия в гептане ($\mu = 1$) равны $-3,50 \pm 0,06$ и $-3,70 \pm 0,01$ (в единицах $\lg K$) соответственно [115]. Использование полярного растворителя 2-этилгексанола резко улучшает экстракцию ионов аммония; в этом случае $\lg K_{ex} = -1,55 \pm 0,10$. Системы с ионами натрия расщепляются медленно (20—24 ч), с ионами аммония — за несколько ми-

нут. Очевидно, ионы натрия сильно гидратированы в органической фазе. Растворимость Д2ЭГДТФК в аммиачных растворах мала. После смешивания равных объемов 1 М раствора NH_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с 0,22 М раствором Д2ЭГДТФК в гептане в водную фазу экстрагируется 0,05 г/л Д2ЭГДТФК и ее аниона.

Медь(II) количественно экстрагируется растворами Д2ЭГДТФК в предельных углеводородах из сред, содержащих 0,05—11 М H_2SO_4 , 0,1—8,7 М HClO_4 , 0,1—12 М CH_3COOH , 0,1—12 М HCl или 0,1—7 М НВг [97, 98]. Экстракция практически завершается за 2 мин. Изучена [9] экстракция меди растворами Д2ЭГДТФК в присутствии диэтилентриаминпентауксусной кислоты.

Экстракция меди(II) затруднена ее частичным восстановлением до меди(I) [100, 116]. Процесс этот изучен очень мало и иногда вообще не принимается во внимание. В разбавленных растворах восстановление протекает достаточно медленно, и после кратковременного контакта (30 с) раствора Д2ЭГДТФК в толуоле с 1—2 М раствором CuSO_4 в органическую фазу переходит CuA_2 (рН раствора не указан). Электронные спектры CuA_2 и CuA сильно различаются. Предполагают, что при экстракции устанавливается подвижное равновесие



Комплекс CuA ассоциирован в растворе (степень ассоциации 4—5) при концентрации Cu(I) 1 мг/мл.

При экстракции больших количеств меди(II) процесс может осложниться и полимеризацией комплекса CuA_2 в органической фазе [97, 117]. Медь не реэкстрагируется 2,5 М раствором H_2SO_4 , а также растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, солей фосфорной кислоты [101]. Реэкстракцию можно осуществить, применяя 5 М NH_3 либо 10 М HNO_3 . Растворы NaOH для реэкстракции непригодны, для этой цели применяют 7—10%-ные растворы тиомочевины в 1—3 М растворах минеральной кислоты [97].

Серебро полностью экстрагируется 0,01 М раствором Д2ЭГДТФК в октане из сред, содержащих 0,1—8,7 М HClO_4 , 0,05—9 М H_2SO_4 ($D > 2 \cdot 10^3$), 0,1—8 М HCl или 0,1—3 М НВг [102].

Изучена экстракция золота(III) реагентом Д2ЭГДТФК из растворов минеральных кислот. В условиях экстракции из растворов HNO_3 наблюдается резко выраженный минимум при концентрации кислоты 9 М. Из растворов минеральных кислот золото экстрагируется независимо от формы его существования в исходном растворе. Коэффициенты распределения золота при экстракции из растворов HCl выше, чем из растворов НВг. Они имеют максимальное значение при концентрации минеральных кислот от 0,1 до 10 М. Экстрагент разрушается смесью $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ (9 : 1), из такой смеси золото не экстрагируется. Хорошим реэкстрагентом является также 0,5 М раствор тиомочевины в 0,1 N HCl , НВг или H_2SO_4 [103].

Изучена экстракция кальция растворами ди-2-этилгексилдитиофосфата аммония в гептане, октаноле, ТБФ, гексадекане [104]. Равновесие устанавливается за 2—3 мин. При экстракции кальция этим реагентом из 0,5—4 М растворов его солей $\lg K_{ex} = 0,73 \pm 0,05$. Еще лучше ионы кальция экстрагируются натриевой солью кислоты. Константа обмена $\text{Ca} - \text{Na}$ выше константы обмена $\text{Ca} - \text{NH}_4$: $\lg K_{\text{Ca}-\text{Na}} = 1,05 \pm 0,04$, $\lg K_{\text{Ca}-\text{NH}_4} = -0,64 \pm 0,06$. По-видимому, Д2ЭГДТФК лучше экстрагирует ион аммония, чем ион натрия. Раствор Д2ЭГДТФК в *n*-декане (0,1 М) экстрагирует Mg , Ca , Sr , Ba . Полнота экстракции зависит от рН водной фазы: при $\text{pH} > 4$ извлечение количественное [118].

Коэффициенты распределения индия достаточно высоки, чтобы обеспечить его практически количественную экстракцию 0,3—0,5 М растворами Д2ЭГДТФК в предельных углеводородах (гептан, толуол, октан) из растворов HClO_4 и H_2SO_4 любой концентрации и из растворов галогеноводородных кислот вплоть до 3 М HCl , 4 М НВг и 5 М НІ. Экстракция уменьшается в ряду $\text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ [106]. Константа экстракции индия ($\lg K_{ex} = 10,3$) очень высока. Коэффициенты распределения индия остаются большими даже при экстракции разбавленными растворами

Д2ЭГДТФК (0,02 М) из растворов кислородсодержащих кислот. Экстракция уменьшается в ряду $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Индий экстрагируется также из щелочных и аммиачных растворов. Для сред, содержащих 0,5—5 М NH_3 или NaOH , коэффициенты распределения индия постоянны, причем для первой из них они значительно выше, чем для второй.

Раствор Д2ЭГДТФК в декане (0,1 М) хорошо экстрагирует $\text{Tl}(\text{I})$ из растворов кислородсодержащих кислот и из растворов галогеноводородных кислот низкой концентрации. При экстракции из изомолярных растворов коэффициенты распределения увеличиваются в ряду $\text{HClO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3 > \text{HCl}$. Наиболее сильное снижение коэффициентов распределения наблюдается в присутствии хлоридов, сульфаты и фосфаты практически не влияют на этот показатель. Таллий(І) можно реэкстрагировать 8—9 М раствором HNO_3 . Высокие концентрации щавелевой и лимонной кислот сравнительно мало влияют на экстракцию $\text{Tl}(\text{I})$. Таллий(І) экстрагируется с высокими коэффициентами распределения не только из буферных растворов с $\text{pH} 5—10$, но и из весьма концентрированных растворов NH_3 и щелочей; $\lg D$ сохраняет постоянную величину вплоть до концентрации 5 М NH_3 или NaOH [107]. Таллий(І) количественно экстрагируется 1 М раствором Д2ЭГДТФК в 2-этилгексаноле из среды 0,05—2,5 М H_2SO_4 [108].

Подробно изучена экстракция олова(II) растворами Д2ЭГДТФК [119, 120]. Она протекает количественно в широком интервале концентраций H_2SO_4 , а из растворов HCl вплоть до кислотности, соответствующей 3 М HCl . Олово количественно реэкстрагируется 8—9 М раствором HCl . Методом насыщения органической фазы показано, что соотношение между металлом и реагентом в экстракте равно 1 : 2. Коэффициент распределения олова при экстракции его из сернокислых, солянокислых растворов и растворов HBr раствором Д2ЭГДТФК в октане, декане, циклогексане, бензole, толуоле, CCl_4 и хлороформе прямо пропорционален квадрату концентрации экстрагента в органической фазе и обратно пропорционален квадрату концентрации ионов водорода в водной фазе.

Раствор Д2ЭГДТФК в октане (0,05 М) способен количественно извлекать висмут из 0,1—8,7 М раствора HClO_4 и 0,05—15 М раствора H_2SO_4 ; при концентрации висмута $5 \cdot 10^{-3}$ М $\lg D > 3$ [113]. Из растворов HCl или HBr он экстрагируется в более кислой среде. С ростом концентрации галогеноводородной кислоты в водной фазе коэффициенты распределения снижаются, причем при экстракции из растворов HBr это снижение значительно, что объясняется разной устойчивостью галогенидных комплексов висмута [113]. Из катионаобменных экстрагентов — диалкилди-тиофосфорных, диалкилтиофосфорных, алкилфосфорных, нафтеновых кислот, алкилмеркаптанов — для висмута наиболее эффективными являются Д2ЭГДТФК и диоктилтиофосфорная кислота: висмут количественно извлекается 0,05 М раствором Д2ЭГДТФК в октане из сред, содержащих 0,1—6 М HNO_3 ($\lg D > 3$) [112].

Исследована экстракция мышьяка(III) из растворов HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , HBr в широком интервале их концентраций раствором Д2ЭГДТФК в декане [110]. Экстракция из сильно кислых сред (≤ 5 М H^+) является полной, из растворов с $\text{pH} 6—7$ мышьяк не экстрагируется. Экстракции не препятствуют ацетаты, тартраты, фториды, иодиды и ЭДТА [110, 121]. Наиболее высокие коэффициенты распределения достигаются при экстракции из сред с содержанием 8 М H_2SO_4 (вплоть до $\text{pH} 2$) и из 1—10 М раствора HCl . Особенность экстракции мышьяка(III) состоит в увеличении коэффициента распределения с ростом концентрации кислоты в водном растворе, что авторы [111] объясняют увеличением концентрации экстрагируемой частицы:



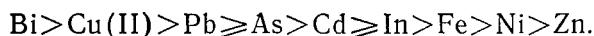
Изучена экстракция никеля и кобальта растворами Д2ЭГДТФК в декане [122]. Экстракты никеля окрашены в зеленый цвет. Наиболее высокие коэффициенты распределения наблюдаются при извлечении ни-

келя из растворов в области от рН 2 до 0,5 М H_2SO_4 или 1 М HCl . Кобальт характеризуется более низкими коэффициентами распределения, его максимальное извлечение достигается при рН 1,6—1,2. Константы экстракции никеля и кобальта соответственно равны $1,4 \cdot 10^3$ и 0,9 при $\mu=4,8$; $\lg K_{ex}=2,29 \pm 0,07$. Элементы количественно реэкстрагируются 6—10 М HCl .

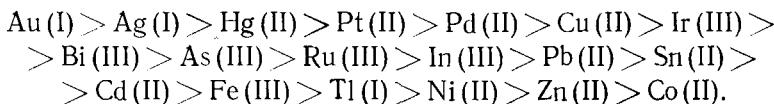
Растворы Д2ЭГДТФК применяли также для экстракции платиновых металлов. В среде 2—3 М HCl без нагревания в присутствии ацетона образуется комплекс палладия(II) с Д2ЭГДТФК, который количественно извлекается в органический растворитель. В тех же условиях экстрагируются серебро и золото, но не экстрагируются платина и родий. После добавления к такому водному раствору 0,01 М SnCl_2 и выдерживания в течение 2 ч платина и родий экстрагируются, однако иридий не извлекается [123]. Применение 0,01 М раствора экстрагента в толуоле позволяет практически полностью экстрагировать палладий из 0,1—10 М раствора NH_3 или 0,1—5,3 М раствора NH_4Cl . В качестве разбавителей можно применять толуол, CCl_4 и предельные углеводороды. При соотношении $V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}} = 1 : 50$ и концентрации палладия 0,02 мкг/мл из 1 М NH_3 и NH_4Cl извлекается более 98% палладия [124]. Константа экстракции палладия Д2ЭГДТФК очень высока ($\sim 10^{20}$). Мешающее влияние Cu , Pb , Mn и Co устраняют добавлением избытка ЭДТА [124].

Иридий(III) количественно извлекается в органическую фазу из водного раствора, содержащего 1—4 М HCl , при использовании 100-кратного избытка Д2ЭГДТФК (если концентрация иридия составляет $1 \cdot 10^{-3}$ М) в присутствии ацетона, при этом требуется нагревание. Оптимальные условия экстракции: 2—3 М HCl , 0,1 М раствор экстрагента в ацетоне, содержание ацетона 50 об.%, нагревание при 100°C в течение 30—40 мин. Константа экстракции комплекса хлороформом достаточно высока ($\lg K_{ex}=4,4 \pm 0,1$ [123]). Иридий не реэкстрагируется 6 М NaOH , 1 М ЭДТА, 0,1—5 М солянокислыми или сернокислыми растворами тиомочевины вследствие образования кинетически инертных комплексов иридия. В оптимальных условиях экстракции иридия не препятствует присутствие следующих металлов (в кратных количествах): $\text{Fe(III)} = 20$; $\text{Cu} = 3 \cdot 10^3$; $\text{Ni} = 1 \cdot 10^4$ и $\text{Co} = 3 \cdot 10^4$. Экстракция иридия осложняется в присутствии олова(II), которое, вероятно, в этих условиях образует хлороловосодержащие комплексы иридия различного состава.

По своей способности экстрагироваться Д2ЭГДТФК из растворов HCl элементы располагаются в следующий ряд [125]:



В работе [126] приводится более полный ряд, составленный на основании констант экстракции



Большой интерес представляют обменные реакции ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатов металлов в присутствии анионов, склонных к комплексообразованию с обменивающимися катионами. Константы экстракции металлов, образующих комплексы с анионами минеральных кислот и с другими комплексообразующими лигандами, равны $K/(1+\beta_i c^i)$, где K — константа экстракции в отсутствие комплексообразующего лиганда, β_i — константа устойчивости i -го комплекса, c — концентрация лиганда. Константы обмена в зависимости от условий могут изменяться в значительных пределах, вследствие чего многие металлы меняют свое положение в обменно-экстракционном ряду. В табл. 6 приведены константы обмена и константы экстракции некоторых металлов из хлорнокислых растворов. В солянокислых растворах эти константы имеют другие значения.

Константы обмена пар $\text{Bi}-\text{As}$ и $\text{As}-\text{Cu}$ при $\mu=5$ (LiCl) и концентрации H^+ 1 М равны соответственно 0,78 и 5,32, а $\lg K_{ex}$ для комплексов

Таблица 6

Константы обмена и константы экстракции из хлорнокислых растворов [125]

Система M_1-M_2	$\lg K_{ob}$	Система $M-H$	$\lg K_{ex}$
Zn ²⁺ -In ³⁺	11,0±0,3	Zn ²⁺ -H	2,25±0,03
Zn ²⁺ -Ni ²⁺	0,75±0,03	Ni ²⁺ -H	3,14
As ³⁺ -Pb ²⁺	-0,67±0,05	Fe ³⁺ -H	8,62±0,08
In ³⁺ -As ³⁺	1,7±0,1	In ³⁺ -H	10,22±0,3
Cd ²⁺ -As ³⁺	2,82±0,07	Cd ²⁺ -H	7,01±0,07
Fe ³⁺ -In ³⁺	1,6±0,08	Pb ²⁺ -H	8,09±0,05
As ³⁺ -Cu ²⁺	12,94	As ³⁺ -H	11,93
		Cu ²⁺ -H	12,3
		Bi ³⁺ -H	20,4±0,06

висмута и меди соответственно составляют 11,5 и 10,01 [125]. Так как мышьяк не образует ацидокомплексов, то величина K_{ex} при постоянной кислотности H⁺ 1 М остается неизменной ($\lg K_{As-H} = 11,9$), если экстракция происходит из хлорнокислых и солянокислых растворов.

Хорошо изучена экстракция металлов *дифенилдитиофосфорной* кислотой (ДФДТФК) [127]. С ее помощью извлекают Cu(II), Pd [35], Bi [92], Pt(II) [128]. Например, платина(II) количественно экстрагируется из 2,5 М раствора HCl или 1,25 М раствора H₂SO₄ [128]. Селен(IV) экстрагируется ДФДТФК в хлороформе из растворов в области pH 1—10 М HCl [129]. Экстракцию кадмия из 0,05 М раствора H₂SO₄ применяли для последующего титриметрического определения кадмия в присутствии Zn, Al, Cr, Co, Mn, Fe(III) [130].

Среди циклических алкилендитиофосфорных кислот изучены в качестве экстрагентов для избирательного выделения меди 1,3- и 2,3-бутилендитиофосфорные кислоты [131]. Их 0,3 М растворы в хлороформе полностью экстрагируют медь из сред разной кислотности от 2,5 М H₂SO₄ до pH 5. Время экстракции в присутствии посторонних элементов составляет 30 мин. При pH 2 с помощью этих кислот можно извлечь (в %): Fe(III) 0,3—0,4; Co, Mn, Zn 0,1—0,2. Эти кислоты селективнее изо-бутилэтилгексилдитиофосфорной кислоты, 0,15 М раствор которой в хлороформе при pH 2 извлекает 46% железа(III) и 90% никеля. Для реэкстракции меди пригоден 0,25 М раствор H₂SO₄, содержащий 0,5—1,0 М тиомочевины, или 0,025—0,1 М раствор ЭДТА в 5%-ном аммиаке. В присутствии Na₂SO₃ медь(I) извлекается количественно, а железо(II) на 1%. Для реэкстракции меди(I) можно применять 2,5 М раствор H₂SO₄. Коэффициенты распределения 1,3- и 2,3-бутилендитиофосфорных кислот в системе вода—CHCl₃ при pH>2 очень малы и не изменяются с повышением pH, что обусловлено существованием в водных растворах анионов кислот [131].

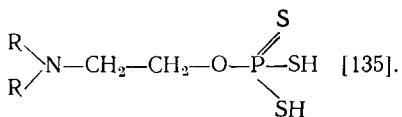
Из тиофосфорных кислот исследована *дибутилтиофосфорная* кислота. Изучена экстракция 0,2 М раствором этой кислоты в CCl₄ 30 элементов из сернокислых, солянокислых [132] и азотнокислых [133] растворов. Из растворов 0,005—5 М H₂SO₄ и 0,01—10 М HCl хорошо экстрагируются Ag, Au(I), Pb(II), Hg(II), Bi, Pd(II). Кадмий и цинк полностью извлекаются из растворов серной или соляной кислот с концентрацией менее 0,05 М. Высокими коэффициентами распределения характеризуется экстракция As(III), In, Ga, Tl(I), Se(IV), Sn(II), Fe(III). Слабо экстрагируются Y, La, Sb(III), Nb, Mo(VI) и совсем не экстрагируются Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni, щелочноземельные элементы [132].

Экстракция из азотнокислых растворов осложнена окислением реагента, которое заметно уже при концентрации HNO₃ выше 6 М. Экстрагент можно использовать для выделения различных групп элементов: из 1 М раствора HNO₃ извлекаются Cu, Sc, Se(IV), Pd, Cd, Bi, Sb(V), Zn,

In, Te(IV), Tl(I); из 3 М раствора — Cu, Sc, Se(IV), Pd, Cd, Sb(V), Bi; из 5 М раствора — Pd, Bi, Sb(V) [133].

Циклическая пинаколиниоfosфорная кислота в CHCl_3 количественно экстрагирует палладий из 0,5—1,0 М HCl. При 10—15-минутном кипячении экстракта комплекс разлагается с образованием PdS [134].

На качественном уровне рассмотрена экстракция тяжелых и платиновых металлов дитиофосфорными кислотами $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$, где R — ненасыщенные радикалы (аллил, β -метилаллил, пропаргил), а также производными тритиофосфорных кислот — диметиламинометил- и диэтиламиноэтилтритиофосфорными кислотами общей формулы



2. Химизм экстракции

Диалкилдитиофосфорные кислоты экстрагируют элементы из кислых водных растворов по катионаобменному механизму, который наиболее детально изучен на примере Д2ЭГДТФК [136—140]. Отсутствие анионов минеральных кислот в экстрактах независимо от природы кислоты характерно для экстракции Cu(II) [99], Ag [102], Ca [118], In [105], Tl(I) [109], As [111], Bi [113], U(VI) [81], Ni [122], Pd [123, 124]. Методом насыщения установлено, что в органическую фазу экстрагируются соединения состава MA_n , не сольватируемые молекулами свободной кислоты [99, 105, 113, 122, 124] и не гидратированные [122, 136]. Однако в некоторых случаях комплексы способны присоединять молекулы свободной кислоты. Например, сольватируются одной молекулой Д2ЭГДТФК комплексы магния и щелочноземельных элементов [118]. Результаты элементного анализа комплексов иридия(III) с Д2ЭГДТФК, выделенных методом тонкослойной хроматографии, указывают, что они имеют состав $\text{Ir}_2\text{A}_3 \cdot \text{HA}$ [123].

Электронные спектры органических фаз, полученных при экстракции металлов из растворов различных минеральных кислот (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl и др.) идентичны независимо от природы разбавителя и концентрации кислоты [105, 109, 111, 113, 119, 124]. О катионаобменном механизме экстракции свидетельствует уменьшение коэффициентов распределения с ростом концентрации кислоты в водном растворе (за исключением As(III)) [137].

Детальное исследование ИК-спектров металлсодержащих экстрактов, полученных при использовании Д2ЭГДТФК и ДФДТФК, в предельных углеводородах также указывает на катионаобменный механизм экстракции. В ИК-спектре индивидуальной Д2ЭГДТФК наблюдаются полоса с максимумом при 2460 см^{-1} и две полосы с максимумами при 2560 и 2595 см^{-1} . В неполярных растворителях интенсивность последних двух полос увеличивается, а интенсивность полосы 2460 см^{-1} уменьшается. Полосы 2560 и 2595 см^{-1} относят к валентным (P)—S—H колебаниям мономерных молекул кислоты. В спектре дейтерированного экстрагента $\text{O}_2\text{P}(\text{S})\text{SD}$ максимумы при 2560 и 2595 см^{-1} смещаются в низкочастотную область. Считают, что полоса 2460 см^{-1} свидетельствует о присутствии димерных молекул кислоты [114]. Наличие асимметричной полосы с максимумом 675 см^{-1} связывают с колебаниями группы P=S. Колебаниям P—S приписываю полосы в области 700 — 400 см^{-1} , однако их интерпретация неоднозначна, поскольку эти полосы могут отвечать колебаниям углеводородного радикала [114].

В ИК-спектре индивидуальной кислоты присутствуют широкая полоса при 2460 см^{-1} и два острых максимума при 2560 и 2595 см^{-1} , связанные с колебаниями группы S—H, которые исчезают, если экстракт содержит Ag [102], In [105], Tl(I) [109], Sn(II) [119], As(III) [111], Bi [113] и Pd [114, 124]. Этот факт указывает на замещение иона водорода группы S—H ионом металла, т. е. на катионаобменный механизм экстракции.

Взаимодействие атома серы группы $P=S$ с ионами металлов подтверждается изменением положения и структуры этой полосы в спектрах экстрактов, содержащих комплексы, по отношению к ее положению и структуре в ИК-спектрах индивидуальной кислоты. Вместо интенсивной полосы при 657 см^{-1} , обусловленной асимметричными колебаниями группы $P=S$ [114], в спектре экстракта, содержащего висмут, появляется новая, средней интенсивности полоса с двумя четко выраженными максимумами при 627 и 640 см^{-1} [113]. В спектре экстракта комплекса серебра появляется полоса с максимумом при 635 см^{-1} и слабым плечом при 645 — 650 см^{-1} [102]. В спектре экстракта, содержащего палладий, появляется полоса с максимумом при 636 см^{-1} и плечом при 654 см^{-1} [124]. Подобные изменения полос колебаний групп $P=S$ и $(P)-S-H$ наблюдаются и в ИК-спектрах экстрактов других металлов: In [105], Tl(I) [109], Sn(II) [114, 119], As(III) [111].

Сравнение ИК-спектров растворов реагента в гептане и ТБФ со спектрами экстрактов, насыщенных кальцием, показало, что положение полосы поглощения группы $P=S$ (681 см^{-1}) не изменяется. Некоторое уширение полос указывает на слабое взаимодействие тионной серы группы $P=S$ с металлом [104]. Существенно меняются полосы колебаний связи $P-S$ (400 — 700 см^{-1}). Слабые максимумы при 600 , 580 и 535 см^{-1} и плечо при 490 см^{-1} в спектре экстракта свободного реагента сдвигаются в спектре экстракта висмута в длинноволновую область соответственно до 610 , 590 и 550 см^{-1} , а плечо сохраняет положение при 490 см^{-1} [113]. Положение полос связи $P-S$ меняется и в спектрах экстрактов комплексов Ag [102], Sn(II) [114, 119], As(III) [111] и U(VI) [66], но интерпретация этих сдвигов неоднозначна.

Асимметричную полосу с максимумом при 1015 см^{-1} и слабо выраженным плечом при 985 и 1035 см^{-1} относят к колебаниям $(P)-O-C$ -связей [114]. Эта полоса претерпевает заметные изменения в спектрах экстрактов комплексов Sn(II) [119], As(III) [111], Bi [113] и других металлов [66, 114] по сравнению с ее положением в спектре свободной кислоты. Характер изменения зависит от степени ионности связи $P-S-M$.

Полоса асимметричных колебаний $Pd-S$ в спектре комбинационного рассеяния комплекса палладия с Д2ЭГДТФК расположена при 330 см^{-1} , в то время как в спектре диэтилдитиофосфата палладия она наблюдается при 317 см^{-1} [124].

Изучены также ИК-спектры экстрактов висмута [111] и олова(IV) [119] после разбавления их свободным реагентом.

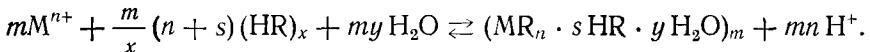
ИК-спектры комплексов иридия, родия, платины и палладия с Д2ЭГДТФК аналогичны спектрам других дитиофосфатов. Исчезают полосы поглощения, связанные с колебаниями группы $S-H$ (2560 и 2595 см^{-1}), а полоса группы $P=S$ (673 см^{-1}) свободного реагента смещается в комплексах указанных металлов в сторону меньших частот на 41 , 42 , 39 и 40 см^{-1} соответственно [138]. Полоса координированной группы $P=S$ для всех дитиофосфатов имеет дублетную структуру, что объясняют существованием двух поворотных изомеров [138]. Видимо, Д2ЭГДТФК выступает как бидентатный лиганд. Однако предполагают, что в примесных количествах могут извлекаться и комплексы, сольватированные молекулами свободной Д2ЭГДТФК. Такие комплексы менее подвижны и отделяются от основного компонента на силикагеле [123].

В ИК-спектре свободной ДФДТФК имеется полоса поглощения группы $P=S$ при 665 см^{-1} , в случае калиевой соли ДФДТФК полоса поглощения этой группы проявляется уже при 690 см^{-1} . Полосы поглощения группы $P=S$ в дифенилдитиофосфатах Ag(I), Cd, Hg(II), Bi, Pb, Ni смешены в длинноволновую область на 5 — 15 см^{-1} по отношению к частоте колебаний этой группы в свободной кислоте и на 15 — 60 см^{-1} по отношению к калиевой соли. Частота колебаний группы $P-O-C$ при 1160 и 1025 см^{-1} не меняется [139]. Авторы связывают это с образованием хелата с четырехчленным циклом.

Диалкилдитиофосфаты экстрагируются в основном в виде мономер-

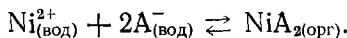
ных соединений, однако некоторые из них ассоциированы в органической фазе. Степень ассоциации серебра при экстракции его растворами Д2ЭГДТФК в гептане составляет 3, дибутилдитиофосфат ртути(II) из сернокислых растворов извлекается в четыреххлористый углерод в виде тетрамера [89]. При экстракции больших количеств меди(II) раствором Д2ЭГДТФК также происходит ассоциация в органической фазе [97]. В инертном растворителе диалкилдитиофосфат аммония сильно ассоциирован [104]. Как правило, ассоциируют в органической фазе координационно ненасыщенные комплексы [89, 97, 102].

Экстракция из кислых водных растворов с учетом ассоциации описывается уравнением



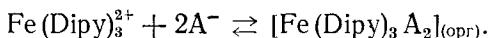
Константы экстракции приведены в табл. 6.

Для некоторых металлов константы экстракции очень велики и не могут быть рассчитаны общепринятым методом на основании зависимостей $\lg D - \lg [HA]_{\text{орг}}$ или $\lg D - \lg [H^+]_{\text{вод}}$, из-за невозможности определения очень малых концентраций металла (10^{-8} — 10^{-7} M) в водной фазе после распределения [140]. Несмотря на то, что диалкилдитиофосфорные кислоты относятся к числу сильных и экстрагируют металлы из кислых сред, существуют данные, указывающие на возможность извлечения дитиофосфатов и из слабощелочных сред. Это относится к кислотам, наиболее растворимым в воде (ДМДТФК, ДЭДТФК, ДПДТФК, ДБДТФК). Так, ДМДТФК извлекает никель из водных растворов в области $\text{pH} > 4$ [66, 81]:



Уранил-ионы экстрагируются этими кислотами аналогичным образом. Экстракция из щелочных сред особенно характерна для металлов, образующих не очень устойчивые дитиофосфаты (Zn, Co, Ni). Экстракция дитиофосфатов металлов в присутствии аминов или донорно-активных добавок подтверждает образование комплексов в водном растворе в щелочной среде.

Дитиофосфаты переходных металлов Mn(II), Fe(II), Co(II) в присутствии 2,2'-дипиридила (Dipy) или 1,10-фенантролина (Phen) извлекаются в слабощелочных средах в виде смешанолигандных комплексов. Максимальная степень извлечения комплексов Mn(II), Fe(II) и Co(II) достигается при $\text{pH} 6$ — 7 , а Ni(II) — при $\text{pH} < 2$. Область pH извлечения очень узка, так как при $\text{pH} 1$ — 3 может происходить обмен лигандами из-за низкой устойчивости дитиофосфатов. При $\text{pH} < 7$ весь амин находится в водной фазе, а при $\text{pH} < 2,5$ он полностью протонирован. Напротив, диалкилдитиофосфат-ионы протонируются при $\text{pH} < 2,7$, и концентрация кислоты в органической фазе резко увеличивается. В области pH 6—7 диалкилдитиофосфорные кислоты (HA) и амин полностью находятся в водной фазе и соотношение Dipy : HA, благоприятное для извлечения Fe(II), составляет 3 : 2. Образование комплексов с HA и амином происходит в водной фазе и может быть представлено следующей схемой:



В отсутствие амина или дитиофосфат-иона экстракция комплексов Fe(II) не наблюдается. Только совместное присутствие обоих лигандов приводит к значительному синергетическому эффекту [41].

3. Влияние заместителей на экстракцию диалкилдитиофосфатов

Интересные наблюдения сделаны при сопоставлении экстракционной способности разных диалкилдитиофосфорных кислот. Прежде всего следует отметить, что замена атомов кислорода на серу усиливает экстракционную способность диалкилдитиофосфорных кислот по сравнению с диалкилфосфорными кислотами. Так, например, константа экстракции висмута раствором Д2ЭГДТФК на 16 порядков выше константы экстрак-

ции висмута ди-2-этилгексилфосфорной кислотой (Д2ЭГФК) [113]; константа экстракции серебра Д2ЭГДТФК составляет $2,1 \cdot 10^{11}$, в то время как константа экстракции его Д2ЭГФК равна $1,4 \cdot 10^{-2}$ [102]. Аналогичное явление наблюдается при экстракции индия [105].

Авторы [9, 11], изучавшие экстракцию металлов только ДЭДТФК, полагали, что радикал RO у атома фосфора мало влияет на свойства экстрагента. Однако, как было показано [5], замена этильных радикалов на *n*-бутильные приводит к увеличению степени извлечения элементов. Кроме того, применение кислот с большим числом атомов углерода в алкильном радикале кислоты увеличивает круг экстрагируемых элементов. Так, в отличие от ДЭДТФК дигидротильтановый аналог экстрагирует Zn, Ti(III) и Ni полностью, а Co(II) и Cr(III) частично; Au(III) экстрагируется без восстановления до элементного золота. Ртуть и цинк лучше экстрагируются Д2ЭГДТФК по сравнению с ДБДТФК. Самым эффективным экстрагентом из изученных является Д2ЭГДТФК [5]. Влияние заместителей на экстракционную способность дитиокислот видно на примере экстракции уранил-ионов [81]: при увеличении углеродной цепочки в диалкилдитиофосфорных кислотах коэффициенты распределения комплексов уменьшаются в ряду $2-(C_2H_5)C_6H_{12} > n-C_4H_9 > C_3H_7 \gg C_2H_5$.

Интересно проследить влияние заместителей у атома фосфора на примере экстракции некоторых диалкилдитиофосфатов [71, 141]. Количество экстракцию можно охарактеризовать двухфазной константой устойчивости извлекаемого комплекса ($K_{D,2\beta_n}$). Варьирование заместителей существенно изменяет двухфазную константу устойчивости диалкилдитиофосфата. С увеличением числа атомов углерода в заместителях наблюдается тенденция к повышению $K_{D,2\beta_n}$ [141] (табл. 7), что может быть вызвано влиянием заместителей на константы распределения комплексов и их константы устойчивости [142].

Устойчивость комплексов увеличивается с введением в молекулу лиганда более электронодонорной группы, поэтому наиболее устойчивы комплексы с производными дитиофосфиновой кислоты [143]. Но повышение устойчивости диалкилдитиофосфатов обусловлено и стерическими эффектами заместителей у фосфора. Между логарифмами констант устойчивости комплексов и суммой стерических констант заместителей у атома фосфора (E_s^0) прослеживается линейная корреляция. Однако для вывода корреляционных уравнений необходимо учитывать также и гидрофобные эффекты заместителей, которые влияют на константы распределения комплексов. Для оценки двухфазных констант устойчивости диалкилдитиофосфатов предложены двухпараметрические уравнения, учитывающие стерические и гидрофобные эффекты заместителей у атома фосфора. Для оценки стерического эффекта используют константы Тафта E_s^0 , а гидрофобного — число углеродных атомов. Корреляционные уравнения для оценки двухфазных констант устойчивости никеля выве-

Таблица 7

Характеристики экстракции диалкилдитиофосфатов различными растворителями [141]

Алкил	Никель в		Цинк в C_7H_{16}	Кадмий в $C_6H_5CH_3$	Свинец в CCl_4
	$CHCl_3$	C_6H_6			
Этил-	4,45	4,06	2,70	5,22	8,84
Пропил-	7,41 (2,3)	6,87 (2,9)	5,43 (1,7)	7,55 (3,8)	11,62 (7,6)
изо-Пропил-	7,98 (2,6)	7,43 (3,0)	5,44 (1,5)	7,95 (3,7)	11,78 (6,9)
Бутил-	9,97 (2,7)	9,41 (3,0)	7,72 (1,8)	10,32 (4,1)	14,37 (7,4)
изо-Бутил-	9,32 (2,2)	9,07 (2,8)	7,49 (1,6)	10,03 (4,0)	13,83 (6,9)
втор-Бутил-	10,89 (2,9)	10,52 (3,4)	8,29 (1,6)	11,78 (3,5)	14,52 (6,8)
трет-Бутил-	11,99 (2,5)	11,49 (3,1)		12,83 (4,1)	16,36 (7,2)
Амил-	12,59 (2,8)	12,02 (3,0)	10,37 (1,9)	12,48 (4,3)	17,17 (7,4)
изо-Амил-	12,01 (2,7)	11,69 (3,3)	10,04 (2,0)	12,48 (4,3)	16,69 (7,9)
Гексил-	15,07 (2,7)	14,63 (3,2)		15,58 (4,3)	

Примечание. Приведены значения $\lg (K_{D,2\beta_2})$ и в скобках $\lg K_{ex}$.

дены для систем вода—толуол, вода—гептан, вода—четыреххлористый углерод [71].

Двухфазные константы устойчивости дитиоfosфатов Zn, Cd, Pb, Ni также возрастают с усилением стерических и гидрофобных эффектов заместителей у атома fosфора [71, 141] (табл. 7).

4. Влияние разбавителей на экстракцию диалкилдитиоfosфатов

Такое влияние четко прослеживается на примере комплексов металлов с Д2ЭГДТФК. В большинстве работ используют инертные разбавители — предельные ароматические углеводороды (табл. 8).

Константы экстракции олова(II) из растворов HCl и HBr отличаются почти на порядок, что объясняют [119] противоречивостью данных об устойчивости хлоридных и бромидных комплексов олова. Константы экстракции из сернокислых растворов меньше, чем из растворов HCl и HBr. Определить для сравнения константы экстракции олова Д2ЭГДТФК из перхлоратных сред не удалось из-за неустойчивости растворов олова(II) в хлорной кислоте.

Найденные расчетным способом константы экстракции двухвалентных металлов Д2ЭГДТФК в различных разбавителях хорошо согласуются с экспериментальными значениями (табл. 8) [144]. Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), положенный в основу оценки K_{ex} , позволяет рассчитать эти значения на основании трех экспериментальных величин.

Сравнение констант экстракции ди-2-этилгексилдитиоfosфатов серебра [102], олова(II) [119] и висмута [113] в разных разбавителях показывает, что инертные разбавители мало влияют на экстракцию диалкилдитиоfosфатов. Заметное влияние на экстракцию оказывают кислородсодержащие растворители, например трибутилfosфат (ТБФ), триоктилфосфиноксид (ТОФО). Декан, бензол, CCl₄, хлороформ мало влияют на константу экстракции мышьяка(III) Д2ЭГДТФК ($\lg K_{ex} = 10,8$), но метилгексилкетон, дигидрированный эфир, дихлорэтан снижают ее на 2–3 порядка [111]. При разбавлении керосином на стадии реэкстракции этих элементов фазы расслаиваются медленно [121].

На экстракцию цинка и ртути(II) разбавители влияют совершенно по-разному. Наиболее полная экстракция цинка наблюдается при разбавлении экстрагента ДБДТФК *n*-гептаном или четыреххлористым углеродом; амиловый спирт, амилацетат понижают экстракцию. Наоборот, коэффициенты распределения ртути(II) при использовании кислородсодержащих растворителей — этилацетата, изопропилового эфира — выше, чем при использовании *n*-гептана, ксиола, толуола, особенно при низкой кислотности водного раствора (0,1 M HCl) [5].

Таблица 8

Константы экстракции двухвалентных элементов ($\lg K_{ex}$) растворами Д2ЭГДТФК в различных разбавителях ($\mu = 5$) [144]

Элемент	Октан	CCl ₄	CHCl ₃	МИБК	Октанол
Hg	40,48	39,02	38,62	39,62	35,12
Pt	24,11	33,00	22,60	20,85	19,05
Pd	20,10	18,94	18,54	16,54	15,04
Cu	12,06 (12,30)	11,50 (11,40)	10,50	8,80 (8,80)	7,00
Pb	8,55 (8,09)	7,39	6,99	5,29	3,49
Sn	7,55 (7,79)	6,39	5,99	4,29	2,49
Cd	7,55 (7,04)	6,39	5,99	4,29	2,49
Ni	3,09 (3,14)	1,87	1,37	—0,23	—2,03
Zn	2,02 (2,25)	0,86	0,46	—1,24	—3,04
Co	0,02	—1,14	—1,54	—3,24	—5,04
Fe	—3,00	—4,10	—4,56	—6,26	—8,06
Mn	—6,02	—7,17	—7,57	—9,27	—11,07

Примечание. Приведены расчетные величины $\lg K_{ex}$, в скобках указаны экспериментальные данные.

Таблица 9

Константы экстракции индия ($\lg K_{ex}$) растворами Д2ЭГДТФК в различных разбавителях ($\mu=5$) [105]

Разбавитель	Среда HClO_4	Среда H_2SO_4
Декан	(10,6)	(10,3)
CCl_4	9,6 (9,8)	9,3
Бензол	9,4 (9,5)	9,1
Хлороформ	8,6 (8,2)	8,5 (8,3)
Дибутиловый эфир	7,1 (6,7)	6,8 (6,3)
Метилгексилкетон	6,6 (8,7)	6,3
ТБФ	5,1 (10,1)	4,8 (7,4)
Октанол	4,9	4,6 (7,4)

Примечание. Приведены расчетные величины $\lg K_{ex}$, в скобках указаны экспериментальные данные.

Таблица 10

Влияние разбавителей на коэффициенты распределения комплексов кобальта и никеля с Д2ЭГДТФК [121]

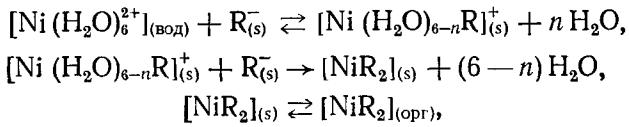
Разбавитель	Кобальт (0,25 М НА, 0,25 М HClO_4)	Никель (0,1 М НА, 2,0 М HClO_4)
2-Этилгексанол	12,0	0,81
Трибутилfosфат	8,7	1,72
Циклогексан	4,3	2,42
Декан	3,5	14,2
Дибутиловый эфир	3,4	0,28
Четыреххлористый углерод	1,5	3,66
Бензол	1,4	0,427
Хлорбензол	0,96	0,56
Хлороформ	0,4	0,66

Экспериментальные и рассчитанные константы экстракции индия совпадают только для малополярных растворителей [105] (табл. 9). ТБФ может оказывать как антагонистический, так и синергетический эффект в зависимости от концентрации. Коэффициент распределения индия при экстракции раствором Д2ЭГДТФК в ТБФ по мере увеличения содержания последнего сначала уменьшается, а затем, при концентрации ТБФ более 0,05 М, резко увеличивается, по всей вероятности за счет включения молекул ТБФ в состав экстрагируемого соединения [105].

Разбавители существенно влияют на коэффициенты распределения таллия(I) [109] и располагаются по этому показателю в ряд: спирты > ароматические углеводороды > галогенопроизводные > эфиры > предельные углеводороды, циклические углеводороды. Коэффициенты распределения являются максимальными при использовании в качестве разбавителя ТБФ, но раствор экстрагента при хранении в этом разбавителе резко изменяет свои свойства. Так, свежеприготовленный 0,1 М раствор Д2ЭГДТФК в ТБФ извлекает таллий(I) из среды 0,1 М H_2SO_4 с коэффициентом распределения около 190, а после двухнедельного стояния эта величина уменьшается до 3. При использовании других разбавителей подобные явления не наблюдаются [107].

Наиболее сильное, но неодинаковое влияние на извлечение малоустойчивых комплексов кобальта и никеля оказывают кислородсодержащие растворители [121] (табл. 10). При использовании ТБФ или 2-этилгексанола коэффициенты распределения кобальта больше, а коэффициенты распределения никеля меньше, чем при использовании предельных углеводородов. Например, ТБФ и ТОФО уменьшают скорость извлечения никеля в 20 раз [145]. По данным [117] добавки 2-этилгексанола и ТБФ увеличивают скорость экстракции никеля 1 М раствором Д2ЭГДТФК в гексане из растворов H_3PO_4 , и вместо 12 ч, требующихся на извлечение

никеля без донорно-активных добавок (ДАД), в присутствии 20 об.% 2-этилгексанола никель извлекается полностью за 2 мин. Предполагают, что экстракция никеля лимитируется поверхностью реакции с единственной лимитирующей стадией. Кинетические зависимости в экстракционной системе никель — Д2ЭГДТФК определяются лимитирующей ролью хелатообразования в адсорбированном слое на поверхности раздела фаз. Этот процесс предположительно описывается уравнениями



где индекс *s* отвечает состоянию сорбции на поверхности раздела фаз [146].

Кобальт при экстракции растворами Д2ЭГДТФК окисляется. Соединение кобальта (II) с Д2ЭГДТФК, экстрагируемое в органическую фазу, меняет цвет от голубого в начале экстракции до темно-коричневого при продолжительном перемешивании. Соединение Co(II) экстрагируется быстро, а затем Co(II) в органической фазе медленно окисляется до Co(III). Этим процессом и определяется медленное установление равновесия [147]. Время установления равновесия при экстракции кобальта раствором Д2ЭГДТФК в декане зависит от концентрации кобальта в органической фазе. При относительно больших концентрациях равновесие устанавливается за 10 ч. При низкой концентрации (меньше $3 \cdot 10^{-4}$ М) требуется перемешивание в течение 45 ч. Если концентрация кобальта (II) в органической фазе превышает $1 \cdot 10^{-3}$ М, он окисляется практически нацело [148]. Добавки ТБФ, ТОФО повышают скорость экстракции Co(II) и значительно снижают скорость его окисления [145]. Последнее объясняется образованием смешанолигандного комплекса Co—ДАД—НА, который не окисляется в органической фазе [145].

Вообще влияние ДАД на экстракцию кобальта и никеля имеет очень сложный характер, который зависит от их концентрации и природы (одни добавки замедляют, другие ускоряют экстракцию), а также от природы экстрагируемого комплекса. Уменьшение времени контакта фаз, введение ДАД, понижение парциального давления делают возможным разделение кобальта и никеля [145, 149, 150].

При экстракции уранил-ионов растворами диэтил-, ди-*n*-пропил- и ди-*n*-бутилдитиофосфорной кислот в *n*-бутаноле коэффициенты распределения больше, чем в бензole. Полагают [151], что *n*-бутанол входит в состав экстрагируемого соединения. Константы экстракции уранил-ионов растворами Д2ЭГДТФК в различных разбавителях также неодинаковы [81]. Величины $\lg K_{ex}$ для разных разбавителей составляют: бензол 0,37, хлороформ 0,79, четыреххlorистый углерод 0,92 и циклогексанол 0,28 [152].

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИТИОКИСЛОТ ФОСФОРА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Данных о применении тиокислот фосфора для разделения элементов практически нет. Известно лишь, что раствор ДБТФК в CCl_4 использовали для экстракционного разделения находящихся в азоткислых растворах пар элементов Te(IV)—Se(IV), Au(III)—Tl(I), Pt(IV)—Pd(II), As(V)—In(III), As(V)—Sb(V), In(III)—Ga(III), Bi(III)—As(V) [133]. Кроме того, с помощью 0,3 М раствора ДБТФК выделяли ионы Te, Se, Bi, In, Zn и Cu из 0,3 М HNO_3 при их определении в чистом серебре [153].

Поэтому ниже будет рассмотрено разделение элементов дитиокислами фосфора, среди которых главное место занимает Д2ЭГДТФК. При исследовании экстракционных свойств этого реагента различают три группы катионов металлов [114, 126]. Первую составляют элементы, хорошо экстрагируемые из сильнокислых растворов — Ag(I), Au(I), Cu(I, II), Hg(I, II), Bi(III), Sb(III), As(III), Sn(II, IV), Pb(II) и платиновые металлы. Во вторую группу входят слабо экстрагируемые элементы

(экстрагируются при низких концентрациях HCl или H₂SO₄) — Tl(I), Cd(II), In(III), Fe(III), Zn(II), Ni(II), Co(II). Третья группа элементов — это неэкстрагирующиеся элементы: щелочные, щелочноземельные, Al, Ti(IV), Ga, Mn(II), Fe(II), Zr(IV), Cr(III, VI) [114, 126]. Предложены различные схемы разделения сложных систем и способы отделения элементов при использовании Д2ЭГДТФК.

1. Отделение меди

От слабоэкстрагируемых и не экстрагируемых элементов медь отделяют экстракцией растворами Д2ЭГДТФК в инертных разбавителях из растворов с высокой концентрацией H₂SO₄ [114]. Вместе с медью экстрагируются Ag, Au, Hg(II), In, Sb(III), Bi. Ионы In, Sb(III) и Bi реэкстрагируются конц. HCl [97] (медь не реэкстрагируется растворами кислот, щелочей и аммиака). Медь медленно реэкстрагируется только растворами окислителей, разрушающих экстрагент [114] (при реэкстракции меди(II) 8%-ным раствором тиомочевины в 0,5 М H₂SO₄ в зависимости от времени встряхивания окисляется 20—40% Д2ЭГДТФК [97]). Медленное протекание реэкстракции меди позволяет отделить ее на этой стадии от висмута.

Ряд ионов остается в водной фазе при использовании в качестве экстрагента диалкилдитиофосфата металла, константа экстракции которого меньше, чем у меди, но больше, чем у остальных металлов. Для таких целей подходит ди-2-этилгексилдитиофосфат кадмия ($\lg K_{ex}=10,67$). При экстракции меди(II) насыщенным раствором этого экстрагента в предельном углеводороде в водном растворе остаются Zn, Tl(I, III), Co, Ni, Sn(II) и частично In [97]. Из 1—6 М растворов HCl медь(II) экстрагируется 0,05 М Д2ЭГДТФК в гептане практически полностью в течение 2 мин [98]. В этих условиях Pd(II), Sn(II) и Sn(IV) имеют очень низкие коэффициенты распределения ($D<0,1$). Небольшие количества палладия, переходящие в органическую фазу при экстракции меди(II), не мешают фотометрическому определению меди при 420 нм, так как молярный коэффициент поглощения комплекса палладия при этой длине волн на два порядка ниже. Из аммиачно-хлоридных сред 0,05 М раствор Д2ЭГДТФК полностью экстрагирует палладий ($D>5 \cdot 10^3$) при концентрации 0,5—6 М NH₃. В присутствии ЭДТА коэффициент распределения меди резко снижается. При экстракции из 0,5—1 М раствора NH₃, содержащего 0,05 М ЭДТА, коэффициент разделения пары Pd—Cu равен 10³, т. е. добавление в аммиачный раствор ЭДТА позволяет избирательно реэкстрагировать медь [98].

2. Отделение ртути(II)

Использование для экстракции 0,05 М раствора Д2ЭГДТФК в октане обеспечивает полное извлечение $5 \cdot 10^{-3}$ М Hg(II) из растворов, содержащих 0,1—8,7 М HClO₄, 0,5—9 М H₂SO₄, 0,1—7 М HCl или 0,1—2 М HBr ($D>500$) [154]. Увеличение концентрации галогеноводородных кислот резко снижает коэффициент распределения ртути; при экстракции из растворов HBr снижение значительно, чем из растворов HCl. Ртуть хорошо реэкстрагируется кислыми концентрированными растворами тиомочевины и NH₄SCN и концентрированными растворами HCl или HBr. Присутствие в водной фазе более чем 10-кратного избытка олова(II) препятствует экстракции ртути. Отрицательный эффект присутствия олова можно устранить добавлением 1—2 мл 1%-ного раствора NH₄F. От слабоэкстрагируемых элементов — Al, Ga, Ti(IV), Zr, Cr(III), Mn(II) — ртуть отделяется на стадии экстракции. Для отделения ее от совместно экстрагируемых элементов — Zn, Cd, Sn, Pb, Tl(I), Ni, As(III) — можно использовать ди-2-этилгексилдитиофосфат висмута. Ртуть(II) экстрагируют 0,006—0,01 М раствором ди-2-этилгексилдитиофосфата висмута в октане из 0,1—3 N минеральных кислот. От цинка и кадмия ртуть отделяют экстракцией 0,1 М раствором ДЭДТФК в гептане, в среде должна

содержаться 2 М HCl или H₂SO₄. Затем Cd отделяют от Hg(II) реэкстракцией 1 М раствором HCl или определяют его 1-(2-пиридиазо)-2-нафтолом непосредственно в экстракте [155].

3. Отделение таллия(I)

От слабоэкстрагируемых элементов таллий(I) отделяют экстракцией из 1,5—2 М растворов H₂SO₄ 1 М раствором Д2ЭГДТФК в 2-этилгексаноле [108]. Совместно с Tl(I) экстрагируются Cu, Ag, Zn, As(III), Hg, Fe, Ni, Sb(III). От этих элементов его отделяют промыванием органической фазы различными комплексообразующими веществами. Промывание экстракта 40%-ным раствором диэтиламина в 30%-ном (NH₄)₂SO₄ приводит к реэкстракции Zn и Ni. Для отделения Tl(I) от Sb и Fe к органической фазе добавляют второй компонент — пиро-2-этилгексилfosфорную кислоту. При встряхивании смешанной органической фазы с окислителем (8 М HNO₃) Д2ЭГДТФК разрушается и Tl(I) переходит в водную фазу, а Sb и Fe остаются в органической, поскольку второй компонент не окисляется.

Ионы Ag и Hg(II) не отделяются от Tl(I) при промывании органической фазы растворами кислот и щелочей или аминов. Но продукт окисления Д2ЭГДТФК — вероятнее всего бис-(алкилтиофосфорил)дисульфид — экстрагирует серебро и ртуть с высокими коэффициентами распределения. Поэтому Tl(I) при разрушении Д2ЭГДТФК раствором HNO₃ переходит в водную фазу, а Ag и Hg остаются в органической фазе.

Поскольку коэффициенты распределения меди при экстракции ее Д2ЭГДТФК значительно выше, чем Tl(I), медь легко вытесняет таллий из органической фазы [108].

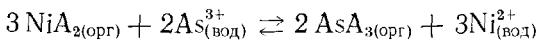
4. Отделение олова(II)

Олово(II) отделяют от совместно экстрагируемых металлов реэкстракцией 3—5 М H₂SO₄ или 1—2 М HCl [120]. Однако таким способом удается избавиться не от всех совместно экстрагируемых элементов, а только от Zn, Ni, Co, Fe(III), Sb(III), Mo(VI), Tl(I). Ионы Cu, Ag, As, Bi и Hg(II) не отделяются, даже если органическую фазу промывают конц. H₂SO₄ или HClO₄, но Sn(II) легко выделить, применяя реэкстракцию 8 М раствором HCl. Ионы Bi и Sb(III) реэкстрагируются растворами HCl большей концентрации, а As(III), Cu и Hg(II) не реэкстрагируются даже конц. HCl [120].

5. Отделение мышьяка(III)

От слабоэкстрагируемых элементов — Mg, Mn, Cr, Ti, Zr, Al, редкоземельных элементов — As(III) можно отделить на стадии экстракции из кислых растворов [110]. Отделение мышьяка от металлов, образующих анионные хлоридные комплексы, происходит при его экстракции из растворов с высоким содержанием HCl или после промывания экстракта HCl. Для реэкстракции мышьяка можно использовать растворы окислителей HNO₃, H₂O₂+HCl, Tl(III), Br₂, из которых наиболее подходящим является бром [156].

Используя обменные реакции, мышьяк можно экстрагировать из серно- и солянокислых растворов диэтилдитиофосфатом никеля. Процесс обмена мышьяка и никеля



протекает довольно медленно (около 2 ч) и сильно зависит от pH раствора. Применение в качестве экстрагента диэтилдитиофосфата никеля позволяет за две стадии достаточно глубоко очистить от мышьяка никелевый электролит [121].

6. Отделение висмута

Для отделения от слабоэкстрагируемых элементов висмут экстрагируют 0,01 М раствором Д2ЭГДТФК в октане из 0,1—4 М HClO_4 , H_2SO_4 , HCl или HBr и органическую фазу промывают один раз 1,5—3 М раствором H_2SO_4 [157]. Вместе с висмутом экстрагируются $\text{Cu}(\text{II})$, Zn , Cd , In , $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Sn}(\text{II})$, Pb , $\text{As}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, Co , Ni [114]. Висмут экстрагируется практически количественно при любой концентрации этих элементов, кроме того, он их вытесняет при экстракции. От кобальта висмут отделяют экстракцией из среды 2,5 М H_2SO_4 . Висмут можно определять в присутствии следующих элементов (их допустимое кратное по отношению к Bi количеству указано в скобках): Zn , Cd (600); Ni (60); $\text{Sn}(\text{II})$ (8); $\text{Sb}(\text{III})$ (3). Вредное влияние $\text{Sn}(\text{II})$ устраняют промыванием органической фазы 3—4 М HCl , поскольку $\text{Sn}(\text{II})$ реэкстрагируется значительно менее концентрированными растворами HCl , чем висмут.

Ионы Ag , Au , Hg , Bi образуют прочные тиомочевинные комплексы, однако последние не препятствуют экстракции висмута, что позволяет отделять его от названных элементов. Продукт окисления Д2ЭГДТФК азотной кислотой экстрагирует Ag , Au , Hg , но не Bi , с высокими коэффициентами распределения. Поэтому при промывании экстракта 6 М HNO_3 ионы Ag , Au , Hg остаются в органической фазе, а висмут переходит в водную фазу, где его можно определить с помощью KI . Определение висмута возможно в присутствии 20-кратных количеств Ag , Au и 10-кратных количеств Hg [157].

7. Разделение платиновых металлов

Схема разделения платиновых металлов, Au и Ag основана на различии в условиях образования экстрагируемых ди-2-этилгексилдитиофосфатов [123, 126]. Экстракцией в обычных условиях без нагревания водного раствора в присутствии реагента и ацетона извлекают Ag , Au , Pd и часть металлов группы a . После добавления в водный раствор 0,1 М SnCl_4 и выдерживания его в течение 1 ч экстрагируют платину и родий, затем водный раствор нагревают и извлекают иридий. Таким образом, Д2ЭГДТФК можно применять для группового концентрирования платиновых металлов и для разделения пар палладий—платина, родий—иридий [123]. Вместе с иридием извлекаются $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Hg}(\text{I})$, $\text{As}(\text{III})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$. Все металлы, кроме $\text{Cu}(\text{I})$, могут быть отделены от иридия реэкстракцией 10 М раствором HCl .

* * *

В заключение следует указать на отсутствие количественных характеристик для оценки эффективности экстракционных процессов с участием диалкилдитиофосфатов. Исключение составляет, пожалуй, лишь Д2ЭГДТФК, для которой известны константы экстракции катионов металлов. Тем не менее и для нее константы устойчивости комплексов остаются неизвестными. Между тем определение констант экстракции, устойчивости и распределения комплексов, а также двухфазных констант устойчивости дает материал, который служит основой для использования дитиокислот в аналитической химии и поэтому заслуживает самого пристального внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бусев А. И.//Докл. АН СССР. 1949. Т. 66. № 6. С. 1093.
2. Бусев А. И.//Журн. аналит. химии. 1949. Т. 4. № 4. С. 234.
3. Handley T. H.//Talanta. 1965. V. 12. № 10. P. 893.
4. Бусев А. И., Иванютин М. И.//Тр. Комис. по аналит. химии АН СССР. 1960. Т. 11. С. 172.
5. Handley T. H., Dean J. A.//Anal. Chem. 1962. V. 34. № 10. P. 1312.
6. Handley T. H.//Nucl. Sci. and Eng. 1963. V. 16. P. 440.
7. Handley T. H., Zucal R. H., Dean J. A.//Anal. Chem. 1963. V. 35. № 9. P. 1163.
8. Handley T. H.//Ibid. 1965. V. 37 № 2. P. 311.

9. *Bode H., Arnswald W.*//Fr. Z. anal. Chem. 1962. B. 185. № 3. S. 179.
10. *Худайбергенов У., Ганиев А. Г.*//Активационный анализ благородных металлов. Ташкент: Фан, 1970. С. 73.
11. *Bode H., Arnswald W.*//Fr. Z. anal. Chem. 1962. B. 185. № 2. S. 99.
12. *Улахович Н. А., Будников Г. К., Шакурова Н. К.*//Журн. аналит. химии. 1980. Т. 35. № 6. С. 1081.
13. *Бусев А. И., Иванютин М. И., Фейгина Э. М.*//Зав. лаб. 1958. Т. 24. № 3. С. 265.
14. *Бусев А. И., Родионова Т. В.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1968. № 5. С. 63.
15. *Бусев А. И., Родионова Т. В.*//Там же. 1969. № 5. С. 77.
16. *Бусев А. И., Родионова Т. В.*//Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. № 5. С. 1283.
17. *Busev A. I., Rodionova T. V.*//Anal. Lett. 1969. V. 2. № 1. P. 9.
18. *Бусев А. И., Родионова Т. В., Альварес-Эскартин А.*//Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1624.
19. *Бусев А. И., Родионова Т. В., Альварес-Эскартин А., Шишков А. Н.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1971. Т. 12. № 5. С. 590.
20. *Busev A. I., Rodionova T. V., Alvarez-Escartin A., Albitsky Y. A.*//Anal. Lett. 1971. V. 4. № 4. P. 231.
21. *Бусев А. И., Родионова Т. В., Альварес-Эскартин А.*//Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 8. С. 1508.
22. *Busev A. I., Rodionova T. V., Batalin A. N., Verbitskaya N. J.*//Anal. Lett. 1970. V. 3. № 5. P. 243.
23. *Бусев А. И., Родионова Т. В., Вербицкая Н. И.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1972. Т. 13. № 5. С. 556.
24. *Busev A. I., Rodionova T. V., Verbitskaja N. J.*//Anal. Lett. 1972. V. 5. № 4. P. 237.
25. *Busev A. I., Rodionova T. V., Nenning P.*//Wiss. Z. Karl-Marx Univ. Leipzig. Math.-Naturwiss. R. 1975. В. 24. № 4. S. 439.
26. *Иванов В. М., Родионова Т. В., Бельская Г. Ф., Макарова С. В.*//Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 9. С. 2330.
27. *Родионова Т. В., Иванов В. М.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 5. С. 493.
28. *Handley T. H.*//Anal. Chem. 1964. V. 36. № 3. P. 2467.
29. *Серякова И. В., Воробьева Г. А., Бебих Г. Ф., Золотов Ю. А.*//Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 5. С. 845.
30. *Бусев А. И., Шишков А. Н., Николов Н. К.*//Там же. 1975. Т. 30. № 1. С. 136.
31. *Бусев А. И., Иванютин М. И.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1957. № 5. С. 157.
32. *Бусев А. И., Шишков А. Н.*//Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 2. С. 181.
33. *Кабанова Л. К., Усова С. В., Соловченко П. М.*//Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. 1971. № 1(39). С. 47.
34. *Иванютин М. И., Бусев А. И.*//Науч. докл. высш. шк. Химия и хим. технология. 1958. № 1. С. 73.
35. *Бусев А. И., Иванютин М. И.*//Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13. № 1. С. 18.
36. *Бусев А. И., Шишков А. Н.*//Там же. 1968. Т. 23. № 11. С. 1675.
37. *Toropova V. F., Budnikov G. K., Ulakhovich N. A.*//Talanta. 1978. V. 25. P. 263.
38. *Будников Г. К., Шакурова Н. К., Улахович Н. А. и др.*//Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. № 7. С. 1326.
39. *Торопова В. Ф., Габдуллин М. Г., Гарифзянов А. Р., Черкасов Р. А.*//Там же. 1984. Т. 39. № 2. С. 267.
40. *Улахович Н. А., Будников Г. К., Фомина Л. Г., Колесникова Т. Н.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22. № 12. С. 1449.
41. *Улахович Н. А., Постнова И. В., Будников Г. К.*//Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1502.
42. *Улахович Н. А., Будников Г. К., Шакурова Н. К.*//Зав. лаб. 1978. Т. 44. № 3. С. 270.
43. *Улахович Н. А., Постнова И. В., Будников Г. К.*//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 4. С. 736.
44. *Улахович Н. А., Постнова И. В., Будников Г. К.*//Там же. 1985. Т. 55. № 12. С. 2696.
45. *Будников Г. К., Улахович Н. А.*//Успехи химии. 1980. Т. 49. № 1. С. 147.
46. *Белоглазова А. Д., Крупнов В. К.*//Зав. лаб. 1969. Т. 35. № 4. С. 451.
47. *Родионова Т. В., Иванов В. М., Шейх М. С., Козырева Г. В.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 4. С. 398.
48. *Berndt H., Messerschmidt J.*//Fr. Z. anal. Chem. 1981. B. 308. № 2. S. 104.
49. *Родионова Т. В., Иванов В. М.*//Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 12. С. 2181.
50. *Родионова Т. В., Симонова Л. Н., Шейх М. С.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 1. С. 70.
51. *Большова Т. А., Шаповалова Е. Н., Окунева Г. А. и др.*//Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 2. С. 284.
52. *Zucal R. H., Dean J. A., Handley T. H.*//Anal. Chem. 1963. V. 35. № 8. P. 988.
53. *Кабачник М. И., Иоффе С. Т., Мастрюкова Т. А.*//Журн. общ. химии. 1955. Т. 25. № 4. С. 684.
54. *Бусев А. И., Иванютин М. И., Турчинский М. Ф.*//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1957. № 2. С. 177.
55. *Торопова В. Ф., Сайкина М. К., Алешов Р. Ш.*//Журн. общ. химии. 1967. Т. 37. № 3. С. 725.
56. *Chupp J. P., Nevallis P. E.*//J. Org. Chem. 1962. V. 27. № 11. P. 3832.
57. *Kabachnik M. I., Mastrukova T. A., Shipov A. E., Melentjeva T. A.*//Tetrahedron. 1960. V. 9. № 1. P. 10.

58. Торопова В. Ф., Черкасов Р. А., Савельева Н. И., Пудовик А. Н.//Журн. общ. химии. 1970. Т. 40. № 5. С. 1043.
59. Габдуллин М. Г., Гарифзянов А. Р., Торопова В. Ф.//Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 9. С. 2420.
60. Мастрюкова Т. А., Спивак Л. Л., Григорьева А. А. и др.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 9. С. 1938.
61. Торопова В. Ф., Сайкина М. К., Гусева Н. И. и др.//Там же. 1968. Т. 38. № 9. С. 2088.
62. De A. K., Khopkar S. M., Chalmers R. A. Solvent extraction metals. N. Y.: Van Nostrand-Reinhold Co., 1970. Р. 19.
63. Черкасов Р. А., Батыршина Ф. М., Петрова Е. М., Кашина Н. В.//XII Науч. сессия по химии и хим. технологиям органических соединений серы и сернистых нефти: Тез. докл. Рига, 1971. С. 19.
64. Торопова В. Ф., Черкасов Р. А., Савельева Н. И., Петрова Е. И.//Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. № 3. С. 531.
65. Winge fors S.//Acta chem. scand. A. 1980. V. 34. № 4. P. 301.
66. Curtui M., Marcu Gh., Haiduc I.//Stud. Univ. Babes-Bolyai. Ser. Chem. 1976. V. 21. С. 74.
67. Winge fors S.//Acta chem. scand. A. 1980. V. 34. № 4. P. 327.
68. Bode H.//Fr. Z. anal. Chem. 1954. B. 142. S. 414.
69. Шишков А. Н.//Науч. тр. высш. пед. ин-та. Пловдив, 1971. Т. 9. № 1. С. 101.
70. Родина Т. Ф., Варенцова В. И., Колышев А. Н., Левин И. С.//Изв. СО АН ССР. Сер. хим. наук. 1973. № 14. Вып. 6. С. 14.
71. Торопова В. Ф., Гарифзянов А. Р., Панфилова И. Е. и др.//Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. № 10. С. 2200.
72. Winge fors S.//Acta chem. scand. A. 1980. V. 34. № 4. P. 289.
73. Стари И. Экстракция хелатов. М.: Мир, 1966. С. 252.
74. Попов Е. М., Кабачник М. И., Маяниц Л. С.//Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 846.
75. Menefee A., Alford D., Scott C. B.//J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 2. Р. 370.
76. Winge fors S.//Acta chem. Scand. A. 1980. V. 34. № 4. P. 297.
77. Кабачник М. И., Мастрюкова Т. А.//Изв. АН ССР. Отд. хим. наук. 1953. № 1. С. 121.
78. Каковский И. А., Степанов Б. А., Рязанцева О. Ф., Серебрякова Н. В.//Журн. физ. химии. 1959. Т. 33. № 8. С. 1830.
79. Fletcher J. H., Hamilton J. C., Hechenbleikner I., Hoegberg E. I. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 72. № 12. Р. 2461.
80. Makens R. F., Vaughan H.-H., Chelberg R. R.//Anal. Chem. 1955. V. 27. № 7. Р. 1062.
81. Curtui M., Haiduc I., Marcu Gh.//J. Radioanal. Chem. 1978. V. 44. № 1. Р. 109.
82. Абдусаллямов Н., Ганиев А., Ниссанов П. Х., Бусев А. И.//Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. № 1. С. 69.
83. Hayashi K., Sasaki Y., Tagashira S. et al.//Bunseki kagaku. 1984. V. 33. № 5. Р. 247; РЖХим. 1984. 20Г136.
84. Абдусаллямов Н., Ганиев А. Г., Юлдашева К.//Узб. хим. журн. 1968. Т. 12. № 1. С. 20.
85. Хайдайбергенов У., Юлдашева К. Т., Ганиев А. Г.//Докл. АН УзССР. 1978. № 11. С. 28.
86. Абдусаллямов Н., Муртазин О. Г., Усманова М. М.//Радиоактивационные методы анализа объектов природного происхождения. Ташкент: Фан, 1980. С. 79.
87. Ганиев А. Г., Юлдашева К. Т., Гафурова Р. Н., Рахимов Х. Р.//Докл. АН УзССР. 1983. № 2. С. 21.
88. Абдусаллямов Н., Юлдашева К. Т., Ганиев А. Г., Бусев А. И.//Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 5. С. 716.
89. Родионова Т. В., Иванов В. М., Караваева Л. В., Чернова Н. А.//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1988. Т. 29. № 2. С. 199.
90. Северин В. И., Раковский Э. Е.//Пр. ЦНИГРИ. 1973. Вып. 107. С. 135.
91. Forster W. A., Brazenall P., Bridge J.//Analyst. 1961. V. 86. № 1023. Р. 407.
92. Шишков А., Атанасова Д.//Научн. тр. высш. пед. ин-та. Пловдив. 1975. Т. 13. № 3. С. 209.
93. Winge fors S., Rydberg J.//Acta chem. scand. A. 1980. V. 34. № 5. Р. 313.
94. Handley T. H., Zucal R. H., Dean J. A.//Anal. Chem. 1962. V. 34. № 10. Р. 1312.
95. Родионова Т. В., Иванов В. М., Ассефа Даада//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1986. Т. 27. № 2. С. 205.
96. Золотов Ю. А., Власова Г. Е., Рыбакова Е. В. и др.//Цв. металлы. 1978. № 1. С. 14.
97. Левин И. С., Балакирева Н. А., Новосельцева Л. А., Пономарева В. Г.//Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 7. С. 1296.
98. Удалова Т. А., Юхин Ю. М., Тарасова О. В.//Зав. лаб. 1984. Т. 50. № 12. С. 1.
99. Левин И. С., Балакирева Н. А.//Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 7. С. 1888.
100. Кузьмин В. И., Логутенко О. А., Холькин А. И., Ерастов А. Ю.//Там же. 1986. Т. 31. № 10. С. 2613.
101. Золотов Ю. А., Власов Г. Е., Рыбакова Е. В.//Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 8. С. 1703.
102. Юхин Ю. М., Козлова Н. Е., Новосельцева Л. А., Левин И. С.//Изв. СО АН ССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 3. № 7. С. 64.
103. Балакирева Н. А., Новосельцева Л. А., Левин И. С.//Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 4. С. 684.

104. Самойлов Ю. М., Юхин Ю. М., Шацкая С. С.//Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 8. С. 2053.
105. Левин И. С., Фрид О. М., Родина Т. Ф.//Там же. 1977. Т. 22. № 10. С. 2816.
106. Талапова О. М., Левин И. С.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1981. Вып. 2. № 4. С. 60.
107. Левин И. С., Варенцова В. И., Родина Т. Ф.//Там же. 1973. Вып. 3. № 7. С. 132.
108. Варенцова В. И., Родина Т. Ф., Левин И. С.//Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 6. С. 1086.
109. Варенцова В. И., Родина Т. Ф., Левин И. С. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 4. № 9. С. 147.
110. Левин И. С., Сергеева В. В., Тищенко Л. И.//Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 5. С. 962.
111. Левин И. С., Сергеева В. В., Ворсина И. А.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. Вып. 2. № 4. С. 107.
112. Юхин Ю. М., Левин И. С., Маринкина Г. А., Коржов А. П.//Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 1. С. 142.
113. Левин И. С., Юхин Ю. М., Быховская И. А. и др.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 5. № 12. С. 83.
114. Левин И. С., Сергеева В. В., Тарасова В. А. и др.//Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 6. С. 1643.
115. Самойлов Ю. М., Левин И. С.//Там же. 1979. Т. 24. № 9. С. 1993.
116. Шубов Л. Я., Залесник И. Б., Митрофанов С. И. и др.//Цветные металлы. 1975. № 11. С. 84.
117. Потапова А. И., Жекеев М. К., Джурумбаев А. И.//Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1986. № 3. С. 10.
118. Турнов А. Н., Кременская И. Н.//Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 9. С. 2481.
119. Тарасова В. А., Левин И. С.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 3. № 7. С. 59.
120. Левин И. С., Тарасова В. А.//Журн. аналит. химии. 1973. Т. 28. № 7. С. 1341.
121. Левин И. С., Хейфец В. Л., Гиндин Л. М.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 5. № 12. С. 117.
122. Гиндин Л. М., Кузнецова Л. М., Холькин А. И.//Там же. 1972. Вып. 6. № 14. С. 126.
123. Борщ Н. А., Петрухин О. М., Золотов Ю. А.//Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 6. С. 1120.
124. Удалова Т. А., Юхин Ю. М., Шацкая С. С.//Там же. 1984. Т. 39. № 4. С. 659.
125. Левин И. С., Сергеева В. В.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1974. Вып. 3. № 7. С. 53.
126. Петрухин О. М., Малофеева Г. И.//Теория и практика экстракционных методов. М.: Наука, 1985. С. 246.
127. Шишков А. Н.//Науч. тр. высш. пед. ин-та. Пловдив, 1969. Т. 7. № 1. С. 129.
128. Busev A. I., Siskov A. N.//Natura (Plovdiv). 1970. V. 3. № 1. P. 71.
129. Шишков А. Н., Атанасова Д., Георгиева А.//Науч. тр. высш. пед. ин-та. Пловдив. 1975 (1976). Т. 13. № 3. С. 199.
130. Busev A. I., Schischkov A. N., Nikolov N. K.//Nature (Plovdiv). 1968. V. 2. № 1. P. 55.
131. Власова Г. Е., Рыбакова Е. В., Гарифзянов А. Р. и др.//Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2204.
132. Handley T. H.//Anal. Chem. 1963. V. 35. № 8. P. 991.
133. Артиухин П. И., Старцева Е. А., Котляревский И. Л., Боброва З. М.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1971. Вып. 4. № 9. С. 131.
134. А. с. 699804 СССР//Б. И. 1980. № 37. С. 316.
135. Пилипенко А. Г., Розенфельд А. Л.//Укр. хим. журн. 1970. Т. 36. № 11. С. 1151.
136. Кузнецова Л. М., Гиндин Л. М., Холькин А. И.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1973. Вып. 1. № 2. С. 42.
137. Кузнецова Л. М., Гиндин Л. М., Холькин А. И. и др.//Там же. 1973. Вып. 6. № 14. С. 29.
138. Jørgensen C. K.//Inorganic complexes. L.; N. Y.: Acad. Press, 1963. P. 133.
139. Siskov A. N., Busev A. I.//Nature (Plovdiv). 1970. V. 3. № 1. P. 77.
140. Левин И. С., Сергеева В. В., Родина Т. Ф. и др.//Гидрометаллургия. Автоклавное выщелачивание, сорбция, экстракция. М.: Наука, 1976. С. 211.
141. Торопова В. Ф., Гарифзянов А. Р., Панфилова И. Е., Черкасов Р. А.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 11. С. 2547.
142. Торопова В. Ф., Гарифзянов А. Р., Овчинников В. В.//XIV Всесоюз. Чугаевск. совещ. по химии комплексных соединений: Тез. докл. Иваново, 1981. Ч. 2. С. 474.
143. Торопова В. Ф., Черкасов Р. А., Савельева Н. И. и др.//Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. № 8. С. 1673.
144. Петрухин О. М., Борщ Н. А.//Координат. химия. 1982. Т. 8. № 1. С. 22.
145. Клетеник Ю. Б., Седова С. А.//Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 7. С. 1510.
146. Седова С. А., Клетеник Ю. Б.//Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1976. Вып. 5. № 12. С. 73.
147. Доленко Г. Н., Холькин А. И., Чернобров А. С. и др.//Там же. 1979. Вып. 1. № 2. С. 32.
148. Холькин А. И., Чернобров А. С., Гиндин Л. М. и др.//Там же. 1976. Вып. 5. № 12. С. 68.
149. А. с. 699806 СССР//Б. И. 1980. № 37.

150. Седова С. А., Навроцкая В. А., Клетеник Ю. Б./Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. Вып. 6. № 17. С. 98.
151. Marcu Gh., Curtui M., Haiduc I./J. Inogr. and Nucl. Chem. 1977. V. 39. № 8. Р. 1415.
152. Curtui M., Haiduc I./J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett. 1984. V. 16. № 5. Р. 281.
153. Храпай В. П., Старцева Е. А., Журавлева Л. Е., Попова Н. М./Журн. аналит. химии. 1974. Т. 29. № 11. С. 2137.
154. Юхин Ю. М., Левин И. С., Литвинова Б. Ш./Там же. 1975. Т. 30. № 6. С. 1091.
155. Родионова Т. В., Иванов В. М., Караваева Л. В., Ефимов И. П./Там же. 1989. Т. 4. № 6.
156. Сергеева В. В., Левин И. С., Тищенко Л. И., Данькова В. С./Там же. 1973. Т. 28. № 11. С. 2188.
157. Юхин Ю. М., Левин И. С., Мешкова Н. М./Там же. 1975. Т. 30. № 1. С. 99.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова