

# СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДА

Б. И. Петров, А. Е. Леснов



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

Б. И. ПЕТРОВ, А. Е. ЛЕШОВ

# СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДА

*Учебное пособие*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
МОСКВА  
КРАСНОДАР  
2018

ББК 24.4я73  
П 30

**Петров Б. И., Леснов А. Е.**

**П 30** Современное состояние экстракционного метода: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 356 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-2889-2**

Учебное пособие посвящено одному из эффективных методов разделения и концентрирования — экстракции. В первой части дается характеристика общеизвестным, зарекомендовавшим себя способам экстракции: экстракции из расплавов и расплавами, выщелачиванию из твердого, жидкость-жидкостной, трехфазной, газовой, гомогенной экстракции. Вторая часть посвящена применению производных пиразолона в экстракции. В третьей части изложены приемы и способы, увеличивающие экологичность, безопасность экстракционных процессов, упрощающие анализ экстрактов.

Учебное пособие предназначено для студентов, магистров, специализирующихся по аналитической химии, а также для широкого круга исследователей, работающих в области жидкостной экстракции, преподавателей, аспирантов, связанных по роду деятельности с методами разделения и концентрирования.

ББК 24.4я73

**Рецензенты:**

*О. С. КУДРЯШОВА* — доктор химических наук, профессор, гл. научный сотрудник Естественнонаучного института Пермского государственного национального исследовательского университета;

*С. В. ТЕМЕРЕВ* — доктор химических наук, зав. кафедрой техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета.

**Обложка**

*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2018  
© Б. И. Петров, А. Е. Леснов, 2018  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2018

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
Часть 1. Типичные способы экстракции .....	9
1.1. Методы разделения и концентрирования – составная часть аналитической химии .....	9
1.2. Классификации экстракционных процессов и систем .....	14
1.2.1. Классификация по агрегатному состоянию фаз .....	16
1.2.2. Классификация по типу перемещения фаз .....	39
1.3. Жидкость-жидкостная экстракция .....	60
1.3.1. Терминология жидкость-жидкостной экстракции .....	60
1.3.2. Количественные характеристики жидкость-жидкостной экстракции .....	66
1.3.3. Классификация процессов жидкость-жидкостной экстракции .....	75
1.4. Трехфазная экстракция .....	132
1.4.1. Трехфазные системы с фосфорорганическими экстракционными реагентами .....	134
1.4.2. Трехфазные системы с высокомолекулярными алифатическими аминами .....	136
1.4.3. Трехфазные системы с кислородсодержащими растворителями .....	139
1.4.4. Системы вода – электролит – полярный и неполярный растворители .....	140
Часть 2. Производные пиразолона как экстракционные реагенты .....	142
2.1. Производные диантипирилметана как экстракционные реагенты .....	142
2.1.1. Строение и физико-химические свойства диантипирилметана ...	142
2.1.2. Экстракционная способность диантипирилалканов .....	145
2.1.3. Трехфазные экстракционные системы с диантипирилалканами .	167
2.2. Производные 1,3-замещенных пиразол-5-онов как экстракционные реагенты .....	229
2.2.1. Экстракция катионных комплексов металлов по координационному механизму .....	230

2.2.2. Экстракция ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму .....	232
2.2.3. Экстракция ионов металлов по катионообменному механизму из аммиачных растворов .....	236
2.3. Производные ди-(1-гексил (или фенил)-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана как экстракционные реагенты .....	238
2.3.1. Экстракция ионов металлов по анионообменному механизму ...	239
2.3.2. Экстракция ионов металлов по координационному механизму..	239
2.3.3. Экстракция ионов металлов по катионообменному механизму..	242
2.4. 4-Ацилпиразол-5-оны как экстракционные реагенты .....	245
2.4.1. 4-Ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты .....	250
Часть 3. Приемы и методы увеличения экологичности и безопасности экстракционных процессов .....	260
3.1. Экстракция в водных расслаивающихся системах без органического растворителя .....	260
3.1.1. Системы с высаливанием и гелеобразованием .....	268
3.1.2. Применение расслаивающихся систем на основе промышленно выпускаемых ПАВ в экстракции .....	274
3.1.3. Системы с протолитическим взаимодействием компонентов ....	285
3.2. Ионные жидкости – новый тип растворителей .....	322
3.2.1. Физико-химические свойства ионных жидкостей .....	323
3.2.2. Синтез ионных жидкостей .....	332
3.2.3. ИЖ в химическом анализе .....	337
3.2.4. ИЖ в экстракции .....	337
Библиография .....	346

## ВВЕДЕНИЕ

Экстракция – один из методов разделения и концентрирования, основанных на различиях в распределении веществ между фазами. Различное агрегатное состояние фаз обуславливает существование нескольких типов гетерогенных систем [жидкость – жидкость; жидкость – твердое тело; жидкость (твердое) – газ; вещество в сверхкритическом состоянии – твердое тело (жидкость)], в каждом из которых реализуется соответствующий вариант экстракционного разделения.

В экстракции привлекают универсальность и простота. Экстракция применима как для микро-, так для макрокомпонентов веществ. Практически нет элементов, которые нельзя было бы экстрагировать. К достоинствам экстракции относятся быстрота достижения равновесия, возможность автоматизации, простота аппаратного оформления. В простейшем случае вся техника эксперимента – делительная воронка.

Впервые экстракция неорганических соединений использована в 1825 г. для выделения брома путем его извлечения тетрахлоридом углерода. В 1848–1849 гг. экстрагировали нитрат уранила диэтиловым эфиром. В 1863 г. изучена экстракция тиоцианатных комплексов молибдена диэтиловым эфиром, на этой основе разработан экстракционно-фотометрический метод определения молибдена, не потерявший своего значения до наших дней. В 1867 г. использована экстракция ионов железа (III), кобальта, меди из тиоцианатных растворов эфиром. В 1891–1892 гг. начато изучение распределения железа (III) в системе водный раствор хлороводородной кислоты – диэтиловый эфир. Эта система стала модельной при разработке теорий гидрато-сolvатного механизма экстракции комплексных металлокислот. В 1900 г. впервые осуществлена экстракция хелатов. Изучением экстракции органических соединений в СССР и РФ детально занимались И. М. Коренман и Я. И. Коренман.

Экстракция применяется не только как способ извлечения, разделения и концентрирования веществ, но служит и методом научных исследований,

прежде всего для установления форм состояния ионов в растворах, а также расчета констант устойчивости комплексных соединений. На основе использования экстракции разработаны многочисленные комбинированные и гибридные методы анализа. Пример наиболее удачного сочетания предварительного разделения компонентов с их последующим количественным определением – гибридный экстракционно-спектрофотометрический метод.

Распространенным явлением при экстракции является расслаивание экстракта и образование трехфазной жидкой системы. Расслаивание экстракта – нежелательный процесс в технологии, который стараются предотвратить, но с позиций аналитической химии – это положительное явление. Трехфазная экстракция стала эффективным способом концентрирования микроэлементов, при котором на один или два порядка увеличивается степень абсолютного концентрирования и упрощается анализ концентрата в виде третьей фазы, поскольку исключаются испарение растворителя или рекстракция.

К сферам применения экстракции в промышленных масштабах относятся: переработка нефти для разделения ароматических и алифатических углеводородов, химическая промышленность, фармацевтика, атомная промышленность (переработка облученного ядерного горючего, а также промышленных сбросов с целью их обезвреживания и регенерации ценных компонентов), гидрометаллургия (технологии получения урана, бериллия, меди, разделения близких по свойствам элементов: циркония и гафния, ниобия и тантала, кобальта и никеля). Вершиной успеха, достигнутого с помощью экстракции, можно считать решение сложнейшей проблемы технологии неорганических материалов – экстракционное разделение группы РЗЭ на индивидуальные элементы.

Наряду с несомненными достоинствами, экстракция имеет и недостатки. Основной недостаток метода – необходимость использовать органические растворители, зачастую имеющие целый «букет» негативных свойств: взрыво- и пожароопасность, летучесть, токсичность, неприятный запах, что

уменьшает сферу практического приложения экстракции. В связи с этим с конца 20 века проводятся целенаправленные исследования по увеличению экологичности и безопасности экстракционных процессов.

В 1974 году опубликован перевод монографии П. О. Альбертсона [1], в которой обобщен экспериментальный материал по получению водных расслаивающихся систем с полиэтиленгликолем, поливиниловым спиртом, декстраном и другими водорастворимыми полимерами и использованию таких систем для разделения частиц биологического происхождения. В дальнейшем, в 1983 году коллектив авторов под руководством Ю. А. Золотова расширил область применения этих систем, распространив ее на экстракцию неорганических соединений [2].

В аналогичном контексте следует рассматривать системы на основе промышленных поверхностно-активных веществ: неионогенных – синтанолы (алкиловые эфиры полиэтиленгликоля), синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов синтетических жирных кислот); анионогенных – оксифос Б (калий бис-(алкилполиоксиэтилен) фосфат); катионогенные – ка-тамин АБ (алкилбензилдиметиламмоний хлорид) [3].

Исследуются системы, в которых расслаивание связано с химическим взаимодействием компонентов водного раствора. К таковым относятся известные с 1954 года системы с производными пиразолона. Ограничившись построением фазовых диаграмм и интерпретацией результатов физико-химического анализа этих систем, Е. Ф. Журавлев и И. Л. Крупаткин не высказали рекомендаций относительно областей их применения. В 1983 г. Б. И. Петров предложил использовать эти системы для экстракции неорганических соединений. Изучение фазовых и экстракционных равновесий в системах вода – производное антипирина – органическая кислота послужило основой для создания разнообразных методик определения ионов металлов [4].

Исследование систем вода – водорастворимый полимер (промышленное ПАВ) – высаливатель и вода – производное пиразолона – твердая органическая кислота актуально и имеет практический интерес, т. к. эти системы



позволяют избавить экстракцию от её основного недостатка – использования типичных органических растворителей, ибо в указанных системах вода является единственным жидким компонентом.

В рамках концепции Green Chemistry закономерно стремление заменить неэкологичные органические растворители новыми средами с дружественными окружающей среде свойствами. Альтернатива типичным органическим растворителям нашлась в виде ионных жидкостей. Ионные жидкости (ИЖ) не горючи, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря этим свойствам ИЖ привлекают внимание как экологически безопасные растворители.

Если учесть, что ИЖ фактически играют роль среды, т. е. растворителей, это означает возврат к изначально используемым экстракционным системам, расслаивающимся в результате ограниченной взаимной растворимости двух жидкостей. Однако природа органической фазы здесь принципиально другая. ИЖ превращают экстракцию в экологичный процесс разделения и концентрирования веществ.

## Часть 1. Типичные способы экстракции

### 1.1. Методы разделения и концентрирования – составная часть аналитической химии

Исходя из определения аналитической химии, как науки, изучающей характеристические свойства химических элементов и их соединений, позволяющие обнаруживать и разделять вещества, определять их содержание, в структуре аналитической химии выделяют три основных направления исследований и их практического приложения: методы обнаружения, методы разделения, концентрирования и методы определения (рис. 1) [5].

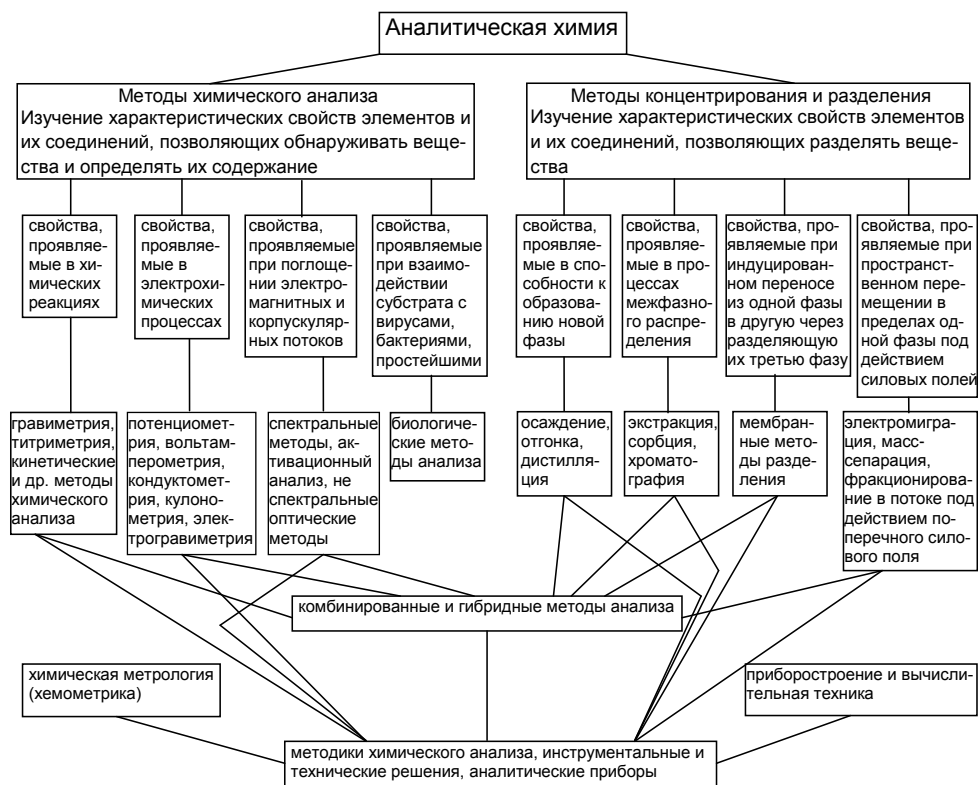


Рис. 1. Составные части и структура аналитической химии

Таким образом, методы разделения и концентрирования являются неотъемлемой составной частью аналитической химии. В связи с постоянным усложнением объектов анализа развитие аналитической химии ориентирова-

но на сочетание разделения и определения веществ при анализе (комбинированные и гибридные методы).

Химический анализ – многостадийная процедура. Совокупность действий при выполнении химического анализа подразделяется на стадии пробоотбора, пробоподготовки, состоящей из разложения пробы и разделения ее компонентов, регистрации аналитического сигнала, его интерпретации и вычисления результатов анализа. Следовательно, методы разделения (концентрирования) являются составной частью стадии пробоподготовки в химическом анализе. Несмотря на различную природу процессов, обеспечивающих появление аналитического сигнала (физическую, химическую, биологическую), анализ называют химическим, поскольку результатом его выполнения является информация о химическом составе объекта.

Если разделение (концентрирование) как составная часть пробоподготовки и регистрация аналитического сигнала разделены, то говорят о комбинированных методах анализа. Гравиметрия является первым комбинированным методом анализа, в котором сочетаются разделение веществ осаждением и собственно гравиметрическое определение. В гибридных методах анализа разделение (концентрирование) и регистрация сигнала не разделены (экстракционно-фотометрический метод) [6, 7, 8, 9, 10, 11].

К разделению прибегают для обеспечения избирательности и специфичности как предела избирательности определения (обнаружения). Разделение – операция (процесс), приводящая к отделению друг от друга составляющих исходную смесь компонентов, концентрации которых могут как отличаться друг от друга, так и быть одинаковыми. Когда содержание вещества меньше предела обнаружения, прибегают к концентрированию. Концентрирование – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонента к концентрации или количеству макрокомпонента. Различают макрокомпонент с содержанием в пробе 100–10%, дополнительный компонент 10–1%, примесь  $1\text{--}1\cdot 10^{-3}\%$ , микропримесь  $<1\cdot 10^{-3}\%$ .

Концентрирование бывает абсолютным, когда микрокомпонент переводят из большой массы (объема) образца в малую, вследствие чего концентрация микрокомпонента повышается. Так, при экстракции микроэлементов из 1,0 литра морской воды 10–20 мл органической фазы происходит их абсолютное концентрирование в 100–50 раз. Испарение матрицы при анализе вод, минеральных кислот и органических растворителей – также типичные примеры абсолютного концентрирования.

Относительное концентрирование – увеличение соотношения между микрокомпонентами и главными мешающими компонентами. Здесь отношение масс исходной и конечной проб большого значения не имеет. Основная задача относительного концентрирования состоит в замене затрудняющей анализ матрицы подходящим коллектором. Например, при анализе арсенида галлия пробу растворяют в хлороводородной кислоте в присутствии брома, экстрагируют матричные элементы активным кислородсодержащим растворителем, а затем любым методом определяют микрокомпоненты. Относительное концентрирование происходит и при сорбции избирательными сорбентами ионов драгметаллов (серебра, золота, платиноидов) после перевода в раствор различных полиметаллических руд с низким содержанием драгметаллов.

На практике часто сочетают относительное и абсолютное концентрирование: заменяют матричные элементы на иную органическую или неорганическую матрицу и «сжимают» концентрат микрокомпонентов до необходимой массы дополнительным воздействием, в частности, простым упариванием.

Классификация методов разделения по фазовому признаку основана на:

- 1) образовании выделяемым веществом новой фазы (табл. 1);
- 2) различиях в распределении веществ между фазами (табл. 2);
- 3) различиях в массопереносе, проявляющихся при индуцируемом переносе вещества из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы) (табл. 3);

4) механизмах внутрифазного разделения (табл. 4).

Таблица 1. Методы разделения, основанные на образовании выделяемым веществом новой фазы

Агрегатное состояние фазы исходных веществ	Агрегатное состояние выделяемой фазы		
	твердое тело	газ	жидкость
Жидкость	Осаждение, электроосаждение, вымораживание, кристаллизация	Отгонка, дистилляция, ректификация	
Газ			Вымораживание
Твердое тело		Высокотемпературная отгонка при взаимодействии с газообразным реагентом, возгонка	Селективное растворение

Таблица 2. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ между фазами

Система фаз	Способ осуществления процесса межфазного распределения веществ		
	Однократное равновесное распределение	Многократное повторение процесса распределения	Хроматография
Жидкость – жидкость	Экстракция	Многоступенчатая экстракция	Жидкость-жидкостная хроматография с полярной и неполярной стационарными фазами
Жидкость – твердое тело	Соосаждение, зонная плавка, направленная кристаллизация, сорбция и ионный обмен	Многократная перекристаллизация	Ионообменная, адсорбционная, гель-проникающая, аффинная хроматография
Жидкость – газ	Газовая экстракция	Барботаж	Газо-жидкостная и жидкостно-газовая хроматография
Вещество в сверхкритическом состоянии – твердое тело (жидкость)	Сверхкритическая флюидная экстракция	Многоступенчатая флюидная экстракция	Сверхкритическая флюидная хроматография

Таблица 3. Мембранные методы разделения

Система фаз	Движущая сила процесса		
	Градиент химического потенциала	Градиент электрического потенциала	Градиент давления
Жидкость – жидкость – жидкость	Диализ через жидкие мембраны	Электродиализ через жидкие мембраны	
Жидкость – твердое тело – жидкость	Диализ	Электродиализ, доннановский диализ, электроосмос	Ультрафильтрация, обратный осмос, пьезодиализ
Жидкость – твердое тело – газ	Испарение через мембрану		
Газ – твердое тело – газ	Газодиффузионное разделение		

Таблица 4. Методы внутрифазного разделения

Агрегатное состояние фазы, в которой происходит разделение	Вид сил, вызывающих пространственное перемещение ионов, атомов или молекул				
	Электрическое поле	Электрическое и магнитное поле	Центробежная сила или гравитационное поле	Тепловое поле	Механическое перемещение
Жидкость	Электрофорез (электромиграция), ЭППФ*		Ультрацентрифугирование, СППФ*	ТППФ*	ПППФ*
Газ	Электрофорез	Масс-сепарация	Ультрацентрифугирование		

\* – буквальный смысл ППФ аббревиатуры: поле – поток – фракционирование; СППФ – седиментационный вариант, ТППФ – термический, ЭППФ – электрический, ПППФ – поточный (гидродинамический) вариант этих методов.

Достоинства концентрирования: снижение относительного, а иногда и абсолютного предела обнаружения; снимается проблема стандартных образцов за счет устранения матричного эффекта; уменьшение погрешности, связанной с отбором пробы за счет увеличения ее представительности. На ста-

дии концентрирования можно вводить внутренние стандарты, если они необходимы.

Недостатки концентрирования. Стадия концентрирования удлиняет и усложняет анализ; необходима дополнительная очистка реактивов; возрастают потери и загрязнения, ухудшаются метрологические характеристики методики.

Для аналитической химии весьма важны методы разделения второй группы, особенно хроматография, экстракция, сорбция.

### **1.2. Классификации экстракционных процессов и систем**

В Российской Федерации сформировались научные центры, внесшие большой вклад в изучение экстракции как процесса и метода (Москва, Санкт-Петербург, Новосибирск, Воронеж, Уфа, Пермь, Барнаул и др). С учетом актуальности и практической значимости совершенствования метода экстракции в дальнейшем речь пойдет о современном состоянии метода.

Синоним термина «экстракция» – извлечение. Для химиков экстракция – один из методов разделения и концентрирования. Экстракция входит в группу методов разделения, основанных на различиях в распределении веществ между фазами. Под экстракцией понимают как сам процесс распределения веществ, так и метод разделения, основанный на этом распределении. В связи с различным агрегатным состоянием фаз, между которыми распределяется вещество, используют гетерогенные системы нескольких типов (жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело, жидкость – газ, вещество в сверхкритическом состоянии – твердое тело (жидкость)), в каждом из которых осуществляют соответствующий вариант экстракционного разделения.

По причине разнообразия экстракционных процессов и систем предложено до 10 их классификаций от малоизвестных до общепринятых. Большинство классификаций отражают особенности распределения веществ лишь в системе жидкость – жидкость, что свидетельствует о значимости двухфаз-

ных жидких систем для экстракции. Представляет интерес трактовка экстракционных процессов с позиций, предложенной Ф. Р. Вержбицким, структурной теории растворимости веществ в жидкостях [12]. В расслаивающейся системе каждая из жидкостей, насыщаясь другой, преобразуется в раствор, структура которого обладает минимумом свободной энергии. Благодаря структурно-энергетическому различию водной и органической фаз при экстракции запускается процесс выравнивания значений свободной энергии этих фаз. Выравнивание происходит путем преобразования структур – процесса, в котором принимают участие частицы экстрагируемого вещества. Органическая и водная фазы потребляют их в разных количествах, определяя тем самым константу распределения для одной формы вещества или коэффициент распределения для всех форм извлекающегося вещества. Наиболее выгоден переход системы в такое состояние, при котором для формирования структуры органической фазы требуется большое количество экстрагируемого вещества, а водной – незначительное. Этого можно добиться изменением состава, т. к. каждому составу соответствует конкретная структура. Но в экстракционных системах имеются структуры двух сопряженных фаз и изменение одной из них неизбежно сказывается на структуре другой. Следовательно, управление экстракцией заключается в воздействии на структуру одной из равновесных фаз. Общепринятый способ воздействия на структуру водной фазы – регулировка ее кислотности. Тогда в некотором диапазоне кислотности водная фаза образует структуру с минимальным содержанием экстрагируемого вещества и минимумом свободной энергии. Структуру органической фазы изменяют подбором растворителя, который не только влияет на структуру, но и взаимодействует с экстрагируемым веществом.



### 1.2.1. Классификация по агрегатному состоянию фаз

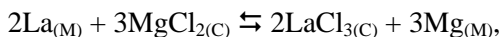
Современному состоянию метода экстракции отвечает классификация по агрегатному состоянию фаз в процессе экстракции и агрегатному состоянию концентрата после экстракции.

Согласно Ю. А. Золотову и Н. М. Кузьмину, различают:

1. экстракцию из расплавов;
2. использование легкоплавких экстрагентов и гелей;
3. экстрагирование (выщелачивание из твердого);
4. газовую экстракцию;
5. жидкостную (жидкость – жидкостную) экстракцию;
6. трехфазную экстракцию;
7. гомогенную (однофазную) экстракцию;
8. сверхкритическую флюидную экстракцию.

**Экстракция из расплавов.** Процесс осуществляют в системах, в которых, по крайней мере, одна из фаз является расплавом соли, а другая может быть расплавом металла, соли или высококипящим органическим растворителем с температурой кипения выше 150°C. Отсутствие воды упрощает обработку результатов, т. к. часто минимальное число компонентов не превышает 3 (расплав соли, распределяющееся вещество, растворитель), тогда как при экстракции из водных растворов равняется 4.

Системы расплав соли – расплав металла распространены в металлургических процессах, в которых примеси распределяются между металлом и шлаком. Система расплав хлорида магния – расплав висмута является хорошей иллюстрацией систем этого вида, в которых экстракция обусловлена протеканием химической реакции, как при утилизации отработанного ядерного горючего (расплавленный раствор урана в металлическом висмуте). Продукты деления, в частности лантан, извлекаются расплавленным хлоридом магния по уравнению:



где «м» и «с» соответственно фаза жидкого металла и жидкой соли.

Если активности выразить в мольных долях, то константа экстракции этой двухфазной реакции:

$$K_{\text{ex}} = \frac{a_{\text{LaCl}_3}^2 \cdot a_{\text{Mg}}^3}{a_{\text{MgCl}_2}^3 \cdot a_{\text{La}}^2} \approx \frac{a_{\text{LaCl}_3}^2 \cdot a_{\text{Mg}}^3}{a_{\text{La}}^2},$$

поскольку для разбавленного раствора  $\text{LaCl}_3$  в расплаве  $\text{MgCl}_2$   $a_{\text{MgCl}_2} \approx 1$ .

Если считать растворы идеальными, то коэффициент распределения лантана:

$$D_{\text{La}} = \frac{a_{\text{LaCl}_3(\text{C})}}{a_{\text{La}(\text{M})}}, D_{\text{La}} = K_{\text{ex}}^{1/2} \cdot a_{\text{Mg}}^{-3/2} = K' \cdot x_{\text{Mg}}^{-3/2},$$

где  $x$  – мольная доля магния в жидком висмуте.

Бинарные или тройные системы расплавов солей с ограниченной растворимостью, т. е. имеющие область расслаивания, образуются при смешивании двух малополярных солей или одной такой соли с ионной солью. Примером таких бинарных солевых систем служат смеси галогенидов (нитратов, карбонатов и др.) щелочных металлов с галогенидами серебра, алюминия, таллия, свинца, а также с оксидами бора, кремния, титана, свинца. В качестве тройных систем, расслаивающихся при нагревании, можно привести системы из хлоридов натрия, калия, алюминия (т. пл.  $70^\circ\text{C}$ ), нитратов лития, калия, аммония (т. пл.  $92^\circ\text{C}$ ) или нитратов лития, калия, кальция (т. пл.  $117,4^\circ\text{C}$ ).

В табл. 5 приведены низкоплавкие соли и их смеси, а в табл. 6 экспериментальные данные по извлечению катионов из расплавов солей органическими экстрагентами.

Таблица 5. Температура плавления низкоплавких солей и смесей солей

Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Соль 1, мольн. %	Соль 2, мольн. %	Соль 3
3,5	$\text{AsBr}_3$ , 45	$\text{SnBr}_4$	
44	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 16,6	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	
45	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2$		
70	$\text{AlCl}_3$ , 66	$\text{KCl}$ , 14	$\text{NaCl}$
81	$\text{AgNO}_3$ , 53	$\text{TlNO}_3$	
92	$\text{KNO}_3$ , 14,5	$\text{LiNO}_3$ , 27	$\text{NH}_4\text{NO}_3$
98	$\text{LiNO}_3$ , 27,5	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	

Температура плавления, °С	Соль 1, мольн. %	Соль 2, мольн. %	Соль 3
116	$\text{NH}_4\text{HCO}_3$		
117,4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 8,8	$\text{KNO}_3$ , 59,1	$\text{LiNO}_3$
120	$\text{LiHSO}_4$		
123	$\text{KSCN}$ , 70	$\text{NaSCN}$	
129	$\text{KNO}_3$ , 57	$\text{LiNO}_3$	
136	$\text{CuCl}$ , 67	$\text{KCl}$	
140	$\text{KNO}_3$ , 40	$\text{NaNO}_2$	
150	$\text{NH}_4\text{SCN}$		
168	$\text{KHCO}_3$		
172	$\text{LiNO}_3$ , 46,5	$\text{LiClO}_4$	
198	$\text{LiNO}_3$ , 58,5	$\text{NaNO}_3$	
207	$\text{KClO}_4$ , 27	$\text{LiClO}_4$	
218	$\text{KNO}_3$ , 50	$\text{NaNO}_3$	
220	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 32	$\text{KNO}_3$	
236	$\text{KClO}_3$		
273	$\text{LiBr}$ , 55	$\text{RbBr}$	
287	$\text{NaSCN}$		
307	$\text{NaNO}_3$		
334	$\text{KNO}_3$		
348	$\text{KBr}$ , 40	$\text{LiBr}$	
352	$\text{KCl}$ , 40	$\text{LiCl}$	
267	$\text{LiCl}$ , 50	$\text{NH}_4\text{Cl}$	
210	$\text{KHSO}_4$		

Таблица 6. Экстракция элементов из расплавов

Растворенный в расплаве соли ион	Расплав соли	Экстрагент	Разбавитель	t°C	lgD
U (IV)	$\text{PyH}^+\text{Cl}^-$	ТБФ	–		< 0
U (IV)	$\text{PyH}^+\text{Cl}^-$	ТТА	Ксилол		< 0
U (IV)	$(\text{K}, \text{Li})\text{Cl}$	ТТА	п-Терфенил	150	< 0
$\text{K}^+$	$(\text{U}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ	Полифенил	150	–5,5
Co (II)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ	Полифенил		
Nd (III)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	0,22
Eu (III)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	0,64
Am (III)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	0,00
Cm (III)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	0,50
Np (VI)	$(\text{K}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	> 1,7
Ni (II)	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ	Силоксан	150	–0,81
Mg (II)	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Li})\text{NO}_3$	ТБФ		150	–0,65

Растворенный в расплаве со- ли ион	Расплав соли	Экстрагент	Разбавитель	t°С	lgD
Zn (II)	(K, Na, Li)NO <sub>3</sub>	ТБФ		150	-0,18
Ge (III)	(K, Na, Li)NO <sub>3</sub>	ТБФ		150	0,00
La (III)	(K, Na, Li)NO <sub>3</sub>	ТБФ		150	0,19
Co (II)	(K, Na, Li)NO <sub>3</sub>	ТБФ		150	0,36
U (IV)	(K, Cu)Cl	ТБФ	Бифенил	180	0,48
U (III)	(K, Cu)Cl	ТБФ		180	-0,8
Am (III)	(K, Cu)Cl	ТБФ		180	-1,4
Cu (I)	(K, Cu)Cl	ТОА		180	-2,8
U (IV)	(K, Cu)Cl	ТОА		180	-0,7
Pu (IV)	(K, Cu)Cl	ТОА		180	-2,4
U (IV)	(K, Cu)Cl	ДБФ		180	0,48
U (III)	(K, Cu)Cl	ДБФ		180	-0,7
Pu (III)	(K, Cu)Cl	ДБФ		180	0,18

Для экстракции из низкоплавких солей и их смесей предпочтительнее высококипящие органические растворители с т. кип.  $> 150^{\circ}\text{C}$ , которые должны быть химически устойчивы, например, к окислению расплавами нитратов и иметь минимальную упругость пара при  $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$ . Для удобства выведения из системы растворитель должен оставаться жидким при комнатной температуре. Так, для экстракции из расплава хлорида пиридиния использован раствор теноилтрифторацетона в *о*-ксилоле (т. кип.  $144^{\circ}\text{C}$ ). Для экстракции из эвтектики нитратов лития и калия (т. пл.  $129^{\circ}\text{C}$ ) применены перфторкеросин, в основном  $\text{C}_{20}\text{F}_{42}$ , фторированный спирт  $\text{H}(\text{CF}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$  и два фторированных углеводорода. В качестве разбавителя рекомендована «полифенильная эвтектика», т. е. смесь (в масс. %) дифенила – 37, *о*-терфенила – 48 и *м*-терфенила – 15 с т. пл.  $22^{\circ}\text{C}$ . При нагревании смеси до этой температуры исчезают последние кристаллы, но полная кристаллизация наступает лишь при  $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ . Смесь имеет небольшую упругость пара при  $200^{\circ}\text{C}$  ( $< 50$  мм рт. ст.) и устойчива при  $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$  в течение многих часов, чего нельзя сказать о три-*н*-бутилфосфате, находящемся в контакте с расплавом нитратов.

**Использование легкоплавких экстрагентов и гелей.** Экстракцию проводят из нагретых водных растворов легкоплавким экстрагентом, т. е. осуществляют экстракцию расплавами. При охлаждении до комнатной температуры жидкий концентрат переходит в твердое состояние и легко отделяется от рафината. Прием экстракции расплавами предложил В. И. Кузнецов, его идею развил Ф. И. Лобанов, выполнивший систематические исследования в этой области [13].

В таких процессах участвуют две группы органических соединений: вещества, являющиеся одновременно реагентом и растворителем, например 8-гидроксихинолин, и вещества, выступающие в роли просто легкоплавких растворителей при извлечении комплексов металлов из водной фазы, например нафталин, дифенил. В некоторых случаях экстракция легкоплавкими экстрагентами имеет преимущества перед обычной экстракцией, так как в этом варианте можно создать очень высокую концентрацию реагента, в результате чего увеличивается степень образования малоустойчивых комплексов. По этой причине, а также благодаря применению повышенной температуры увеличивается скорость экстракции, что важно в случае извлечения медленно образующихся соединений.

Экстракция расплавами удобнее обычной экстракции в сочетании с рентгенофлуоресцентным анализом и другими методами определения, проводимыми с твердой пробой. При температуре 80–85°C из водных растворов однозамещенного фосфата натрия с pH = 5–8 расплавленным 8-гидроксихинолином экстрагировали 9 элементов (Ag, Al, Au, Co, Ga, Mn, Ni, Pb, Sn). Окончание анализа – спектральное, предел обнаружения  $10^{-3}$ – $10^{-5}\%$ . При анализе природных вод и органических материалов извлекали Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn также расплавленным 8-гидроксихинолином и определяли примеси рентгенофлуоресцентным методом. Достоинства экстракции расплавами проявляются при количественном извлечении металлов, легко гидролизующихся в водных средах, в частности, циркония; гидроксихинолинат циркония при pH = 5–7 количественно переходит в расплав. С целью спектрофотометриче-

ского определения хрома (III) в солях натрия экстрагировали микроэлемент расплавленным 8-гидроксихинолином, применяя в качестве твердого растворителя *n*-дихлорбензол, который, обладая большей объемной массой, превосходит нафталин и дифенил.

Ртуть после разложения малых количеств ртутьорганических соединений выделяли из сернокислого раствора при 60°C расплавом жирных кислот и затем определяли рентгенофлуоресцентным методом. Хром из растворов солей выделяли расплавленным диэтилдитиокарбаминатом аммония. Комплекс меди с 3-(4-фенил-2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазином и тетрафенилборатом извлекали расплавленным нафталином. После отделения затвердевшего концентрата, последний растворяли в диэтилформамиде и определяли медь атомно-абсорбционным методом. Тяжелые металлы в виде комплексов с пирролидиндитиокарбаминатом аммония извлекали расплавом стеаринового спирта и определяли их методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

***Экстрагирование (выщелачивание из твердого).*** Экстрагирование является первым вариантом экстракционных процессов, нашедшим практическое применение в обыденной жизни. Варка супа, приготовление кофе – не что иное, как экстрагирование, известное человечеству с древнейших времен.

Извлечение одного или нескольких компонентов из твердых тел избирательными растворителями (экстрагентами) называется экстрагированием (выщелачиванием). Подчиняется законам массообмена. Движущая сила процесса – разность между концентрациями растворенного вещества в жидкости, находящейся в порах твердого тела и в основной массе экстрагента. Механизм экстрагирования в общем случае включает следующие стадии: проникновение экстрагента в поры твердого материала; растворение целевого компонента; перенос экстрагируемого вещества из глубины твердой частицы к поверхности раздела фаз (молекулярная диффузия); перенос вещества от поверхности раздела фаз в объем экстрагента (конвективная диффузия). Ско-

рость экстрагирования определяется движущей силой процесса, скоростью лимитирующей стадии, сопротивлениями на всех стадиях, соотношением масс экстрагента и жидкости в твердой фазе (гидромодулем  $q$ ) и др.; при этом одни и те же факторы могут оказывать одновременно и положительные и отрицательные действия. Так, при дроблении, увеличивающем поверхность контакта фаз, оптимальная степень измельчения твердого материала лимитируется трудностью разделения фаз после экстрагирования, высокими энергетическими затратами на дробление и ухудшением гидродинамических условий у поверхности раздела фаз. При увеличении гидромодуля возрастает движущая сила экстрагирования, но одновременно затрудняется и удорожается последующее выделение целевого компонента. Перемешивание (механическое, с использованием псевдоожижения и др.) ускоряет конвективную диффузию, но не влияет на скорость молекулярной диффузии и может уменьшать движущую силу процесса. Экстрагент должен легко регенерироваться, быть нетоксичным, сравнительно дешевым. Таким требованиям отвечают вода, этанол, бензин, бензол, тетрахлорид углерода, ацетон, растворы кислот, солей и щелочей. На эффективность экстрагирования влияет способ подготовки сырья (измельчение либо гранулирование), обеспечивающий необходимую форму, размеры и дисперсный состав частиц, а также увлажнение, термохимические и другие виды обработки, улучшающие диффузию и механические свойства твердого материала.

Экстрагирование используется для извлечения соединений редких металлов и урана из руд; различных веществ из пористых продуктов спекания, в производстве оксида алюминия, фторида натрия и др.; для выделения органических соединений из растительного сырья в производстве сахара, растворимых кофе и чая, фармацевтических препаратов, настоев, морсов, растительных и эфирных масел, для образования пористых структур путем добавления и последующего извлечения растворимого вещества после фиксации структуры.

**Газовая экстракция.** Метод газовой экстракции (система жидкость – газ и реже твердое тело – газ) используется для анализа газообразных и летучих соединений в конденсированных фазах и отличается от обычной экстракции только тем, что в качестве экстрагента используют газ, не мешающий аналитическому определению газообразных примесей. Оригинальным вариантом газовой экстракции является селективное извлечение компонентов различных смесей в фазу сжатого сверхкритического газа (оксид углерода (IV), этан, этилен и др.). Извлечение происходит благодаря резкому возрастанию растворимости этих компонентов в газе вблизи критической точки. Процесс полностью обратим (для реэкстракции снижают давление газа, в результате чего из газового экстракта выделяется жидкая фаза) и легко управляем, т. к. даже небольшие изменения давления и температуры оказывают сильное влияние на селективность и емкость газа как растворителя.

При барботаже – извлечении растворенных газов пропускаемым через жидкость потоком любого другого газа, не мешающего их аналитическому определению, имеет место многоступенчатое межфазное распределение. Применяется для извлечения и разделения жидких компонентов, содержащихся в нефти, продуктах гидрогенизации угля и других видах топлива.

Газовая экстракция – метод разделения, основанный на распределении веществ между конденсированной (жидкой или твердой) и газовой фазами. При ее осуществлении аналиты переходят из конденсированной в газовую фазу. Если проводить параллели с жидкостной экстракцией, основной механизм процесса в этом случае – физическое распределение. В то же время возможен вариант и реакционной газовой экстракции, когда выделяемые летучие соединения являются продуктами реакции аналита с вводимыми в пробу реагентами.

Основная область применения газовой экстракции в аналитической химии – парофазный анализ (headspace analysis), являющийся методом получения информации о природе, составе или состоянии жидких и твердых тел на основании анализа контактирующей с ними газовой фазы. При этом анализ



газовой фазы, как правило, проводят с помощью метода газовой хроматографии. Газоэкстракционное выделение аналитов из твердых тел имеет ограниченное применение, обычно для определения мономеров, накапливающихся в полимерных материалах, и, как правило, понятие «газовая экстракция» без дополнительных уточнений распространяется только на случай извлечения в газовую фазу летучих веществ из жидкой фазы.

Важнейшей характеристикой газоэкстракционных процессов является коэффициент распределения  $K_{lg}$ :

$$K_{lg} = \frac{C_l}{C_g},$$

где  $C_l$ ,  $C_g$  – концентрация компонента соответственно в жидкой и газовой фазе при равновесии, М.

В отличие от жидкостной экстракции коэффициент распределения представляет отношение равновесных концентраций компонента в отдающей фазе и в извлекающей фазе, т. е. по физическому смыслу является величиной, обратной коэффициенту распределения в жидкостной экстракции по механизму физического распределения. Поэтому чем меньше коэффициент распределения, тем больше концентрация компонента в извлекающей газовой фазе и тем целесообразнее применение газовой экстракции. Эта нелогичность является данью традициям в истории развития метода газовой экстракции независимо от других методов разделения, основанных на различиях в межфазном распределении веществ.

Важнейшими факторами, от которых зависит коэффициент распределения, являются природа жидкой фазы, природа экстрагируемого компонента и температура процесса. Природа газовой фазы практически не влияет на эту величину, поскольку силы межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе очень малы. Поэтому выбор газа-экстрагента определяется только экспериментальными удобствами.

В зависимости от полярности жидкой фазы и распределяющегося компонента значения коэффициента распределения при комнатной температуре

варьируют в очень широком диапазоне: от  $10^{-2}$  до  $10^7$ . Небольшие значения  $K_{lg}$  характерны для компонентов, плохо растворимых в данной жидкости, когда силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворителя сильнее, чем между молекулами растворителя и растворенного вещества (положительные отклонения от закона Рауля). Это имеет место при растворении полярных аналитов в неполярных жидкостях, например, алифатических спиртов в углеводородах, или неполярных аналитов – в полярных жидкостях, например, углеводородов в воде. Максимальные значения  $K_{lg}$ , напротив, проявляются в случае отрицательных отклонений от закона Рауля, когда силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества больше, чем между молекулами самого растворителя. В этом случае  $K_{lg} > 10^4$ . Примером может служить распределение формальдегида между водной и газовой фазой. Для идеальных растворов, например углеводородов в углеводородах, коэффициент распределения изменяется в диапазоне от  $10^3$  до  $10^4$ . В табл. 7 приведены значения коэффициентов распределения для систем с жидкими фазами, существенно отличающихся по полярности.

Таблица 7. Коэффициенты распределения  $K_{lg}$  некоторых летучих веществ в системе жидкость – газ при температуре 25°C

Жидкая фаза	н-Октанол	Толуол	Метилэтил-кетон	Диоксан	Этанол
н-Гексан	9900	3500	360	970	82
Бензол	8300	7900	1880	6600	320
Хлороформ	7200	10500	9600	36000	780
Диэтиловый эфир	13200	6800	1000	2620	2110
н-Пропанол	1660	1902	1085	2400	4700
Вода	0,017	3,6	470	5400	5600

В отличие от жидкость-жидкостной экстракции, где влияние температуры на коэффициенты распределения аналитов далеко не однозначно, в случае газовой экстракции повышение температуры на один градус в интервале от 15 до 40°C приводит к уменьшению коэффициента распределения на 3–

8%. Это связано, прежде всего, с резким увеличением давления насыщенного пара компонента при повышении температуры. Особенно велико влияние температуры для компонентов, имеющих  $K_{lg} \ll 1$ . В частности, при повышении температуры от 20 до 120°C коэффициент распределения фенола между водной и газовой фазой уменьшается от 150000 до 20, т. е. почти на четыре порядка. Для аналитов, имеющих при комнатной температуре  $K_{lg} \ll 1$ , при приближении температуры к критическому для этой жидкости значению  $K_{lg} \rightarrow 1$ .

Возможность резкого снижения коэффициента распределения и соответствующего повышения концентраций аналитов в газовой фазе привело к развитию так называемого высокотемпературного парафазного анализа. При его осуществлении температуру в системе поддерживают выше температуры кипения жидкой фазы при атмосферном давлении, а давление – выше атмосферного с целью предотвращения ее кипения. Сложность аппаратного оформления и необходимость работы при повышенных температурах и давлениях являются причиной редкого применения высокотемпературного парафазного анализа в аналитической практике, несмотря на его очевидные преимущества с точки зрения снижения пределов обнаружения аналитов.

Значения коэффициентов распределения в системе жидкость – газ поддаются априорной оценке на основании известных физико-химических характеристик распределяющихся веществ. Для газообразных веществ значение коэффициента распределения приблизительно равно растворимости ( $\text{см}^3/\text{см}^3$ ) данного газа в жидкости при данной температуре. В случае ограниченно растворимых в жидкости веществ справедливо приближенное соотношение

$$K_{lg} \approx \frac{RTS}{P^0}, \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{дм}^3 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ;

$S$  – растворимость вещества в жидкости при данной температуре  $T$ ,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ ;

$P^0$  – давление насыщенного пара вещества при температуре  $T$ ,  $\text{атм}$ .

Различие между экспериментальными и рассчитанными значениями  $K_{lg}$  будет тем меньше, чем в меньшей степени коэффициент распределения зависит от концентрации. В случае водных растворов влияние собственной концентрации компонента на коэффициент распределения, как правило, начинает проявляться при концентрациях компонента в растворе выше 0,01–0,1%.

Как следует из формулы (1), чем меньше растворимость компонента в жидкости и выше давление насыщенного пара (ниже температура кипения компонента), тем меньше коэффициент его распределения в системе жидкость – газ. В случае водных растворов происходит закономерное увеличение коэффициентов распределения, по мере роста полярности распределяющихся компонентов и их растворимости в воде (табл. 8).

Таблица 8. Коэффициенты распределения соединений различных классов между водной и газовой фазами при температуре 20°C

Соединения	$K_{lg}$	Соединения	$K_{lg}$
Инертные газы, $O_2$ , $N_2$ , $H_2$	0,01–0,1	Сложные эфиры $C_3 - C_7$	10–400
Алканы $C_1 - C_7$	0,03–0,2	Альдегиды $C_2 - C_5$	50–300
Алкены $C_2 - C_7$	0,05–0,3	Кетоны $C_3 - C_6$	150–1100
Алкилбензолы $C_6 - C_8$	2–5	Спирты $C_1 - C_4$	$10^3 - 10^4$
$CO_2$ , $H_2S$ , $N_2O$ , $AsH_3$ , $SbH_3$	1–5	Амины $C_1 - C_4$	$10^4 - 10^5$
Хлоралканы $C_1 - C_3$	1–25	Фенолы $C_6 - C_8$	$10^5$
Простые эфиры $C_2 - C_8$	10–50	Карбоновые кислоты $C_1 - C_3$	$10^5 - 10^6$

Как видно из табл. 8, в случае водных растворов только для самых неполярных веществ значение  $K_{lg} < 1$ , поэтому при равновесном распределении этих веществ в системе водная фаза – газовая фаза их концентрация в газовой фазе будет больше концентрации в водной фазе. Несмотря на это, при газохроматографическом анализе газовая экстракция позволяет снизить пределы обнаружения для гораздо более широкого круга веществ. Это связано с тем, что при вводе жидкой фазы в газовый хроматограф, где она превращается в пар, происходит увеличение объема пробы на несколько порядков и, соответ-

ственно, на несколько порядков уменьшаются концентрации находящихся в ней аналитов. При вводе же газовой фазы этого не происходит. Поэтому газовая экстракция позволяет снизить пределы обнаружения аналитов, коэффициент распределения которых меньше, чем отношение молярных объемов пара и жидкости анализируемой среды. В частности, при анализе водных растворов это отношение составляет  $\sim 10^3$ .

В случае водных растворов в гомологических рядах органических соединений с увеличением числа атомов углерода и повышением их температур кипения происходит неожиданное, на первый взгляд, уменьшение  $K_{lg}$ . Так, при температуре 20°C значения  $K_{lg}$  составляют: для ацетона – 750; метилэтилкетона – 600; диэтилкетона – 520; этилацетата – 210; пропилацетата – 170; бутилацетата – 130. Это связано с тем, что с увеличением молярной массы гомологов их растворимость в воде уменьшается сильнее, чем увеличивается давление насыщенного пара.

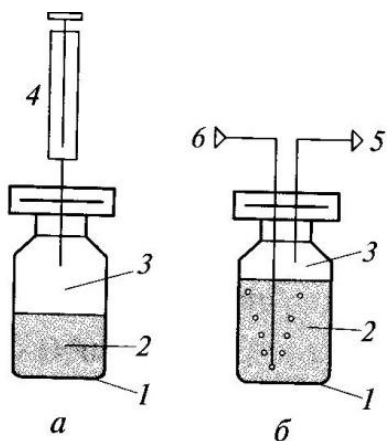


Рис. 2. Схема осуществления статической (а) и динамической (б) газовой экстракции: 1 – экстракционный сосуд; 2 – жидкая проба; 3 – газовая фаза; 4 – шприц; 5, 6 – выход и вход потока газа-экстрагента, соответственно

Эффективность газо-экстракционного выделения веществ зависит как от коэффициентов распределения, так и от способа осуществления процесса газовой экстракции. По способам осуществления газовая экстракция, подобно жидкостной, подразделяется на статическую, динамическую и проточную (непрерывную).

Статическая газовая экстракция. В наиболее простом и распространенном статическом варианте газовой экстракции определенный объем жидкой пробы в течение заданного времени контактирует с определенным объемом чистого газа-экстрагента в замкнутой системе (рис. 2а). После установления межфаз-

ного равновесия в системе определенный объем газа-экстрагента отбирают, например, с помощью шприца и дозируют в газовый хроматограф. Взаимосвязь концентраций анализов в газе-экстрагенте  $C_g$  и исходной жидкой пробе  $C_{l0}$  в случае статической газовой экстракции отражает уравнение:

$$C_g = \frac{C_{l0}}{K_{lg} + \frac{V_g}{V_l}}, \quad (2)$$

где  $V_l$ ,  $V_g$  – объем соответственно жидкой и газовой фазы в системе.

Как следует из уравнения (2), максимальная концентрация анализа в газовой фазе ( $C_g = C_l/K_{lg}$ ), соответствующая режиму равновесного насыщения, достигается при условии  $V_g/V_l \ll K_{lg}$ . Это условие на практике легко выполнимо только для анализов с  $K_{lg} \gg 1$ .

Время установления равновесия между жидкой и газовой фазой зависит от объема системы, интенсивности перемешивания и коэффициентов диффузии анализов в жидкой фазе, где они на 4–5 порядков меньше, чем в газовой фазе, и составляет от 2 до 20 мин. Недостатками статического варианта газовой экстракции являются относительно большое время установления межфазного равновесия и необходимость предварительного отбора анализируемой пробы, что увеличивает вероятность потерь летучих компонентов.

Динамическая газовая экстракция. В динамической газовой экстракции поток газа-экстрагента в виде мелких пузырьков барботируют через неподвижный слой жидкости (рис. 2б). Если допустить, что равновесие между жидкостью и проходящими через нее пузырьками газа-экстрагента устанавливается мгновенно и пренебречь летучестью жидкости, взаимосвязь между концентрацией анализа в потоке газа-экстрагента, выходящего из сосуда с жидкостью, и его начальной концентрацией в ней выражается уравнением

$$C_g = \frac{C_{l0}}{K_{lg} + \frac{V_g}{V_l}} \exp \left[ -\frac{v_g}{V_l \left( K_{lg} + \frac{V_g}{V_l} \right)} \right], \quad (3)$$

где  $V_l$ ,  $V_g$  – геометрический объем соответственно жидкой и газовой фазы в системе;

$v_g$  – объем газа-экстрагента, пропущенного через сосуд с жидкой пробой.

Как следует из уравнения (3), концентрация аналита в потоке газа-экстрагента уменьшается по экспоненциальному закону. Это уравнение может быть использовано для экспериментального определения коэффициентов распределения веществ в системе жидкость – газ, когда  $K_{lg} > 10^2$ . Для случая жидкостной экстракции динамическая газовая экстракция по сравнению со статической позволяет более полно извлекать аналиты из одного и того же объема жидкой пробы в меньший объем газа-экстрагента.

При осуществлении динамической газовой экстракции поток газа-экстрагента, выходящий из экстракционного сосуда, либо непосредственно анализируют, либо пропускают через сорбционную колонку с целью дополнительного концентрирования аналитов. Сочетание динамической газовой экстракции с газоадсорбционным концентрированием аналитов в англоязычной литературе получило название *purge and trap* (очистка и улавливание). В случае последующей термодесорбции сорбированных аналитов подобная схема анализа позволяет на 2–4 порядка снизить пределы газохроматографического определения аналитов по сравнению со статической газовой экстракцией.

Динамические варианты газовой экстракции, по сравнению со статическими, требуют более сложного оборудования, а их практическое осуществление накладывает более жесткие ограничения на условия проведения газо-экстракционного выделения. Максимально допустимый расход газа-экстрагента, при котором обеспечивается равновесное распределение аналитов, зависит от конструкции барботирующих устройств, распыляющих поток

газовой фазы в объеме жидкости, и не превышает 100–200 мл/мин при объеме жидкой пробы 5–10 мл. Кроме того, в динамических вариантах необходимо учитывать возможность образования тумана и пены. Поэтому эти варианты рационально применять только в тех случаях, когда статическая газовая экстракция не может обеспечить необходимых пределов обнаружения аналитов.

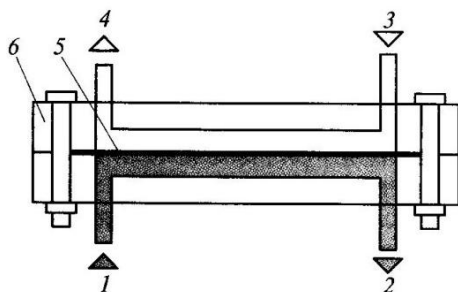


Рис. 3. Схема осуществления проточной газовой экстракции:

- 1, 2 – соответственно вход и выход потока анализируемой жидкости;
- 3, 4 – соответственно вход и выход потока газа-экстрагента;
- 5 – газопроницаемая гидрофобная мембрана;
- 6 – корпус

Проточная газовая экстракция. В случае газовой экстракции вариант межфазного распределения с двумя подвижными фазами принято называть проточной газовой экстракцией. При ее осуществлении происходит непрерывное извлечение аналитов из потока анализируемой жидкости в поток газа-экстрагента. Потoki обменивающихся фаз могут контактировать между собой либо непосредственно (обычно поток газа проходит над

поверхностью потока жидкости), либо через газопроницаемую мембрану (рис. 3). В последнем случае полностью исключается погрешность анализа, связанная с возможным капельным уносом анализируемой жидкости с потоком газа-экстрагента, и появляется возможность регулирования расходов фаз в более широком диапазоне, чем при их прямом контакте. Однако система с мембраной более инерционна и стабилизация концентрации аналитов в потоке газа-экстрагента после изменения их концентрации в анализируемой жидкости происходит существенно медленнее, чем при непосредственном контакте жидкой и газовой фазы, и составляет несколько десятков минут.

Массообмен в описанных выше традиционных вариантах проточной газовой экстракции соответствует одному акту межфазного распределения,



поэтому они являются одноступенчатыми. Многоступенчатая проточная газовая экстракция реализуется в рамках хроматомембранного массообменного процесса. В случае одноступенчатого процесса при условии установления межфазного равновесия концентрация аналита в потоке газа-экстрагента на выходе из газоэкстракционной системы связана с его концентрацией в потоке жидкости уравнением, в котором вместо отношения объемов жидкой и газовой фаз присутствует отношение объемных расходов:

$$C_g = \frac{C_{l0}}{K_{lg} + \frac{W_g}{W_l}} \quad (4)$$

Как следует из уравнения (4), режим полного извлечения реализуется при условии  $W_g/W_l \gg K_{lg}$ . В этом случае аналиты из потока пробы полностью переходят в поток газа-экстрагента, а концентрация аналита в анализируемой пробе может быть рассчитана по формуле

$$C_{l0} = C_g \frac{W_g}{W_l} \quad (5)$$

Режим полного извлечения позволяет проводить газоэкстракционное извлечение аналитов без термостатирования пробы, а их концентрация в анализируемой жидкости может быть рассчитана непосредственно по уравнению (5), исходя из найденной концентрации в потоке газа-экстрагента. Недостатками этого режима являются необходимость точного измерения и поддержания расходов фаз, а также более низкая концентрация аналитов в газовой фазе и, соответственно, более высокие пределы обнаружения аналитов по сравнению с режимом равновесного насыщения. Режим полного извлечения рационально использовать только при определении аналитов с  $K_{lg} < 1$ .

Режим равновесного насыщения, при котором концентрация аналитов в газовой фазе достигает своего максимального значения, реализуется при условии  $W_g/W_l \ll K_{lg}$ . В этом случае концентрация аналитов в анализируемой пробе может быть рассчитана по формуле

$$C_{l0} = C_g K_{lg} \quad (6)$$

Наряду с более высокой чувствительностью, преимущество режима равновесного насыщения заключается в том, что концентрация аналита в потоке газа-экстрагента и, следовательно, результат анализа не зависят от колебаний расходов обменивающихся фаз. Однако непосредственный расчет концентраций аналитов по формуле (6), так же как и в статических вариантах газовой экстракции, невозможен в силу неопределенности значений коэффициентов распределения аналитов при анализе реальных проб. Поэтому приходится прибегать к методу стандартной добавки.

Газовая экстракция широко используется как метод пробоподготовки при газохроматографическом определении летучих органических веществ в различных водных средах (природных и сточных водах, водопроводной воде), в биологических объектах (цельной крови, сыворотке и плазме крови, моче, слюне и др.), в пищевых продуктах (алкогольных и безалкогольных напитках, молочных, мясных, рыбных продуктах и др.). Проточные варианты газовой экстракции, в частности, применяют для непрерывного определения микропримесей галогенуглеводородов, прежде всего, хлороформа, тетрахлорметана и бромдихлорметана в подвергаемой хлорированию водопроводной воде.

#### ***Жидкость-жидкостная экстракция*** [14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22].

Наиболее распространенный способ. В традиционном варианте жидкость-жидкостной экстракции извлекаемое вещество переходит из водного раствора в органическую фазу, но известны примеры экстракции микроэлементов из неводных образцов. Медь, железо, никель, свинец и ванадий, содержащиеся в нефтяных дистиллятах на уровне нг/г, экстрагируют сначала серной кислотой, а затем смесью хлороводородной кислоты, ацетона и воды при 100°C и определяют методом АЭС. Медь и свинец в сырье для каталитического риформинга при их содержании менее 1 нг/г определяют полярографически после экстракции 4 М раствором HCl. Фосфор и бор в тетрахлориде кремния при их содержании на уровне 1 нг/г или менее 1 мкг/г экстрагируют соответ-

свенно концентрированной серной кислотой и хинализарином в серной кислоте и определяют спектрофотометрически.

Экстракцию примесей элементов из органических растворителей можно осуществить в системе с двумя органическими фазами, например, в системах бензол – хлороформ – дитиоцианат диантипирилметания, хлорекс – петролейный эфир – йодид диантипирилметания, расслаивающихся при введении соли диантипирилметана в бинарную смесь органических растворителей. Указанные системы использованы для экстракции соединений металлов из неводных растворов с высокой степенью абсолютного концентрирования ( $>100$ ). К системам с двумя органическими фазами относятся расслаивающиеся системы, содержащие полярный и неполярный органические растворители, например, гексан – бензиловый спирт или гексан – ацетонитрил. Описана жидкостная экстракция микрокомпонентов и в редких системах с неводной и органической фазами. Укажем на систему тетрахлорид германия – хлорид замещенного пиразола, где одна фаза – неорганическая жидкость – тетрахлорид германия, а другая – соль замещенного гетероциклического основания пиразола, представляющая жидкость при комнатной температуре. Такие системы могут существовать только при отсутствии воды, которая гидролизует неводную жидкую фазу, в названном примере – тетрахлорид германия.

Жидкостная экстракция в системах с водной и органической фазами по степени изученности, практической значимости не идет в сравнение с другими экстракционными методами, поэтому на нее переносят общий термин – «экстракция». Несмотря на разнообразие состава как водной, так и органической фаз эти экстракционные системы относятся к классу водных расслаивающихся систем. Наличие двух жидких фаз является общим свойством расслаивающихся и экстракционных систем, что позволило предложить общий классификационный признак – причину расслоения системы.

Причина расслоения типичных экстракционных систем кроется в ограниченной взаимной растворимости воды и органического растворителя. Реже

используются системы типа вода – ацетон (этанол, водорастворимый полимер, промышленные ПАВ), расслаивающиеся в результате высаливания водорастворимого органического компонента (жидкого или твердого) в отдельную фазу при введении неорганического высаливателя. Наибольший интерес представляют системы вода – полиэтиленгликоль (ПЭГ) – высаливатель, в которых вода является единственным жидким компонентом. ПЭГ – не токсичное, легкодоступное вещество, хорошо растворимое в воде. При введении больших количеств солей (сульфата аммония и др.) система вода – ПЭГ расслаивается. Одна фаза представляет собой раствор ПЭГ, вторая – соли в воде, причем содержание воды в обеих фазах значительно. Такие системы пригодны для экстракции сильно гидратированных соединений, в том числе многозарядных комплексов с арсеназо III и другими фотометрическими реагентами с несколькими сульфогруппами, которые в обычных условиях экстрагировать трудно. Достоинством систем с ПЭГ является отсутствие в них органических растворителей.

Экстракционные системы с водной и органической фазами третьего типа – это системы с химическим взаимодействием компонентов водного раствора. Причина расслоения – образование нового соединения с ограниченной растворимостью в воде. Если реагируют между собой твердые вещества, то вода оказывается единственным жидким компонентом системы. К таковым относятся тройные системы вода – производные пиразолона (антипирин, диантипирилалканы) – органическая кислота (пирокатехин, бензойная, салициловая, монохлоруксусная, трихлоруксусная, сульфосалициловая кислота, нафталин-2-сульфокислота и др.). В системах происходит кислотно-основное взаимодействие между производными пиразолона (основаниями) и органическими кислотами, которое обуславливает наличие области двухфазного жидкого равновесия в широком концентрационном интервале компонентов. Разнообразие сочетаний основания с кислотой создает условия для эксплуатации большого числа экстракционных систем без органического растворителя. Исключение из процесса органических растворителей избавля-

ет жидкостную экстракцию от ее основного недостатка, улучшает условия труда.

**Трехфазная экстракция** [23, 24]. Под трехфазной экстракцией подразумевают распределение вещества в системе с тремя жидкими фазами, две из которых органические, или, наоборот, – водные. Образование третьей жидкой фазы – не частный случай, а довольно распространенное явление, наблюдающееся при извлечении кислот либо солей такими экстрагентами, как эфиры, алифатические спирты или нейтральными фосфорсодержащими соединениями, аминами, диантипириалканами в разбавителях. Расслаивание на три фазы происходит в процессе экстракции, однако, известны системы, в которых три фазы имеются до экстракции, например, система водный раствор электролита – ацетонитрил – алкан. На трехфазной экстракции остановимся в дальнейшем специально.

**Гомогенная экстракция.** Прием удобен для повышения скорости достижения равновесия и (или) повышения коэффициента концентрирования примесей.

Некоторые растворители, не смешивающиеся с водой при комнатной температуре, смешиваются с ней при повышенных температурах. Это свойство успешно используют при экстракции железа (III) теноилтрифторацетонном (ТТА). При периодической экстракции равновесие в этой системе устанавливается медленно. Водный раствор железа (III) и раствор ТТА в пропиленкарбонате осторожно встряхивают при 80°C для получения гомогенного раствора. При этой температуре скорость комплексообразования железа (III) с ТТА высокая. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры и центрифугируют для разделения фаз. Аналогичным образом экстрагируют хром (III) в системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота при 80–90°C. При охлаждении происходит расслаивание гомогенного раствора на две фа-

зы. Комплекс хрома (III) с антипирином находится в органической фазе, где и определяется спектрофотометрически.

Другую фазу можно образовать и путем уменьшения взаимной растворимости в системе вода – органический растворитель за счет высаливания. Так, изопропиловый спирт в обычных условиях смешивается с водой во всех отношениях, но при добавлении высаливателя (хлорид, нитрат натрия) образуются две фазы. Золото (III), титан (IV), ванадий (IV) извлекаются в органическую фазу при насыщении хлоридом натрия гомогенного раствора смеси воды и изопропанола. Внутриккомплексное соединение железа (III) с ТТА образуется в гомогенном растворе смеси (1:1) воды и изопропанола. При введении нитрата натрия в качестве высаливателя раствор расслаивается на две фазы, железо (III) количественно переходит в органическую фазу.

Весьма удобным растворителем для атомно-абсорбционного анализа является ацетон, но он смешивается с водой во всех отношениях, поэтому дитизонаты, 8-гидроксихинолинаты и пирролидиндитиокарбаминаты Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Zn экстрагировали ацетоном из водной фазы, содержащей хлорид кальция.

***Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ)*** [25]. Помимо двух обычных агрегатных состояний вещества – жидкого и газообразного, обладающих текучестью и потому объединяемых общим собирательным понятием «флюиды» – текучие (англ. fluid – поток), вещества могут существовать в сверхкритическом состоянии, которому также присуще свойство текучести. Для каждого вещества существует критическая температура, выше которой оно не может быть переведено в жидкую фазу даже при повышенном давлении. Давление, соответствующее критической температуре, называют критическим. Совокупность критических значений температуры и давления называют критической точкой, вблизи которой вещество находится в сверхкритическом флюидном состоянии и имеет свойства, промежуточные между свойствами газа и жидкости. В качестве общего названия веществ в подобном со-

стоянии используют понятие «сверхкритический флюид». Сверхкритические флюиды по плотности, способности к растворению других веществ приближаются к жидкому состоянию, а по коэффициентам диффузии в них веществ занимают промежуточное положение между жидкостями и газами, что делает их, с одной стороны, привлекательными для использования в качестве экстрагентов, а с другой – в качестве подвижных фаз в хроматографии.

В качестве извлекающей фазы используют вещество в сверхкритическом состоянии – сверхкритический флюид. В наиболее распространенном варианте СКФЭ может быть отнесена к экстракционным методам чисто условно: в буквальном смысле слова экстракция – «извлечение». Обычная схема практической реализации СКФЭ предусматривает поглощение органических примесей из воздуха на пористом сорбенте, например полиуретановой смоле, с последующей десорбцией флюидом  $\text{CO}_2$ . Речь идет о традиционном способе сорбционного концентрирования в сочетании с нетрадиционным способом десорбции сконцентрированных веществ флюидом. Близким по смыслу является применение флюида  $\text{CO}_2$  для извлечения биологически активных веществ из высушенных растений (высушенного растительного сырья). В этих случаях СКФЭ позволяет добиться высоких значений коэффициентов концентрирования и обеспечивает простой переход к последующему газохроматографическому анализу сконцентрированных примесей.

Обсуждаются традиционная для экстракционных процессов схема СКФЭ. Предлагается применить СКФЭ для выделения органических веществ из водных отходов производства пестицидов. Экстрагентами могут служить флюиды различных газообразных и жидких при нормальных условиях химических соединений: оксида углерода (IV), этилена, этана, оксидов азота, метанола, ацетона и т. п., но наиболее предпочтительным является  $\text{CO}_2$ . Для выбора условий разделения потребовались специальные исследования растворимости в системах флюид – вода – извлекаемое органическое соединение. Учитывая сложность практической реализации подобной схемы СКФЭ,

целесообразность ее применения в химическом анализе представляется дискуссионной.

### 1.2.2. Классификация по типу перемещения фаз

**Периодическая экстракция.** Для химической технологии представляет интерес классификация экстракционных процессов по типу перемещения фаз. Различают периодическую экстракцию, при которой экстрагируемое вещество переходит из одной фазы в другую при простом перемешивании фаз. Периодическая экстракция обычно проводится в делительной воронке. Выбор типа воронки, при большом их разнообразии, зависит от желания аналитика, однако воронка Скибба грушевидной формы наиболее удобна для аналитических целей. Другим удобным экстрактором является градуированная бюретка с притертой пробкой. При экстрагировании более легкой жидкостью (например, диэтиловым эфиром) приходится при использовании делительной воронки после каждой экстракции отделять тяжелую жидкость перед удалением экстрагирующего растворителя.

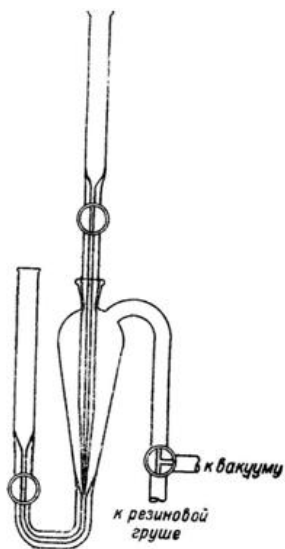


Рис. 4. Микроэкстрактор для периодической экстракции

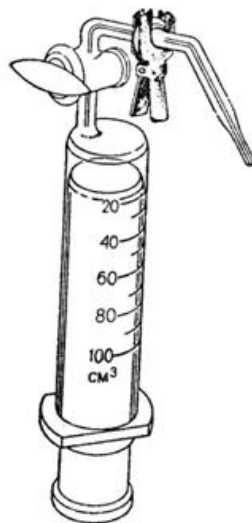


Рис. 5. Экстрактор-шприц для легких растворителей



Этого можно избежать, используя аппарат, изображенный на рис. 4, который дает хорошее разделение двух фаз и применяется в большинстве случаев при экстракции из водных растворов, когда растворитель легче воды. Коническая экстракционная камера соединена у дна через капиллярный кран с боковой трубкой, верхняя часть камеры соединяется через трехходовой кран с вакуумной системой и с резиновой грушей. Через шлиф в верхней части присоединяется узкая делительная воронка с капиллярным отростком, достигающим до дна экстракционной камеры. Раствор и растворитель помещаются в боковую трубку, засасываются в экстракционную камеру и перемешиваются током воздуха. Трехходовой кран поворачивают таким образом, чтобы вакуумная система была отключена и фазы разделились. Резиновой грушей выдавливают жидкости в боковую трубку и закрывают кран, когда поверхность раздела двух жидкостей достигнет его. Открывают верхний кран у делительной воронки и переводят в нее растворитель. Затем этот кран закрывают, чтобы отделить растворитель, и операция повторяется. По окончании последней экстракции делительная воронка, содержащая органическую фазу, снимается. Этот экстрактор предназначен для работ с маленькими объемами, но, вероятно, он может быть использован и при больших объемах.

Другой простой экстрактор, также не требующий перемещения водной фазы при экстракции растворителями легче, чем водная фаза, показан на рис. 5. Прибор состоит из шприца с эксцентрированным отводом, на котором находится кран и выпускная трубка. Сферическое соединение дает большую гибкость и позволяет проводить экстракцию также и растворителями тяжелее воды. Шприц должен быть хорошо притерт. Водная фаза из сосуда с коническим дном засасывается в шприц. Водную фазу можно ввести непосредственно в открытый цилиндр шприца, который закреплен в положении, близком к горизонтальному; следует избегать попадания этого раствора в капиллярный отвод при вставлении поршня. Затем через выпускную трубку опусканием поршня засасывается органический растворитель. Внутри также вводится некоторое количество воздуха, кран закрывают и шприц встряхивают.

Затем ставят шприц в положение, как показано на рис. 5, и после разделения фаз, легкую фазу выдавливают через выпускную трубку. Эксцентрированный отвод находится в верхнем положении так, чтобы органический растворитель выдавливался полностью. Следующую порцию органического растворителя всасывают затем через отвод, смывая, таким образом, содержимое отвода обратно в шприц, и следующую операцию повторяют, как предыдущую. При экстракции тяжелыми растворителями производится такая же операция, как и с легкими, но выпускная трубка повернута в положение, противоположное показанному на рис. 5, и весь шприц перевернут так, чтобы через выпускную трубку выводился тяжелый растворитель.

Использование экстракционной техники в капельном анализе дает возможность отделить определяемые ионы от мешающих ионов, что может в некоторой степени являться аналогией использования маскирующих агентов. Карлтон предложил экстракционную пипетку, изготовленную из капиллярной капельной пипетки. Экстрактор состоит из капиллярной трубки с шариком емкостью 2–3 мл, находящимся сразу над капиллярной трубкой. От верхней части шарика отходит трубка, к которой присоединяется резиновая груша емкостью 10 мл. Практически при экстракции к одной или нескольким каплям исследуемого раствора добавляют несколько капель экстрагента. Смешение производят, вводя жидкости в пипетку, затем быстро их оттуда выбрасывая и повторяя эту операцию несколько раз. При употреблении резиновой груши емкостью, значительно превышающей емкость пипетки, в последнюю проходит большое количество воздуха, который, пробулькивая через обе жидкости, эффективно перемешивает оба слоя. После завершения экстракции дают фазам отстояться и выжимают резиновую грушу до тех пор, пока нижняя фаза не будет удалена. При помощи этого экстрактора эффективное разделение многих веществ может быть выполнено в течение 10–20 с.

Периодическую экстракцию комплексов металлов с органическими реагентами при использовании растворителя тяжелее воды, например, хлороформа, удобнее всего производить в делительной воронке. Специальное

приспособление для воронки, показанное на рис. 6, удобно для экстракции с купферроном, когда в качестве разбавителя употребляется диэтиловый эфир. Водный раствор выдавливается вверх ртутью при помощи уравнильной колбы, не показанной на рисунке, и эфирный слой попадает в верхнюю часть аппарата. При микроэкстракциях эфирный слой может быть отобран пипеткой.

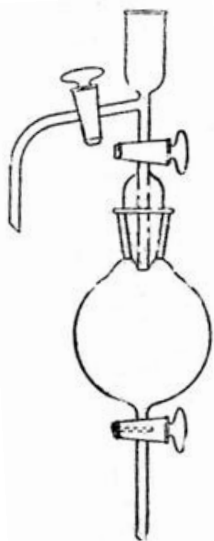


Рис. 6. Аппарат для экстракции купферронов эфиром

минут.

Если используются только аликвотные части фаз, необходимо учесть изменение объема фаз, которое происходит в результате взаимной растворимости фаз. Экстрагирование и отбор проб должны проводиться при постоянной температуре, так как изменение температуры влияет на коэффициент распределения и на изменение объемов фаз. При удалении жидкостей из аппарата удобно использовать три мензурки. Большую часть тяжелой фазы выливают в первую мензурку, затем оставшуюся тяжелую фазу и небольшую часть легкой переливают во вторую мензурку. Остальную часть легкой фазы выливают в третью мензурку и отмечают объемы во всех трех мензурках.

При проведении периодической экстракции важно соблюдать некоторые простые правила разделения фаз перед отбором проб для дальнейших операций и определений. Большинство экстракторов или делительных воронок имеет коническое дно, которое заканчивается краном. Вследствие этого разделение двух фаз и удаление их из аппарата для дальнейших операций является задачей относительно легкой. Важно, конечно, дожидаться полного разделения фаз после встряхивания. Обычно, если только не образовалась эмульсия, отстаивание требует нескольких

Содержимое второй мензурки отбрасывается, а из двух других отбираются аликвотные части без опасения взаимного загрязнения фаз.

Если в органическом экстракте взвешены капли водной фазы, их можно удалить фильтрованием экстракта через сухую фильтровальную бумагу. Капли воды задерживаются бумагой, которая должна быть предварительно несколько раз смочена свежим органическим растворителем. Другим методом, обычно используемым при экстракции хелатов, является добавление в органический растворитель таких осушителей, как сульфат натрия.

В технологии применяется экстракция с перекрестным током (рис. 7). Водная фаза подается в систему периодически. На каждую ступень подается свежая порция экстрагента, которая, пройдя данную ступень, выводится из системы. Экстракция с перекрестным током представляет собой как бы ряд периодических экстракций, многократное извлечение из водной фазы свежими порциями экстрагента.

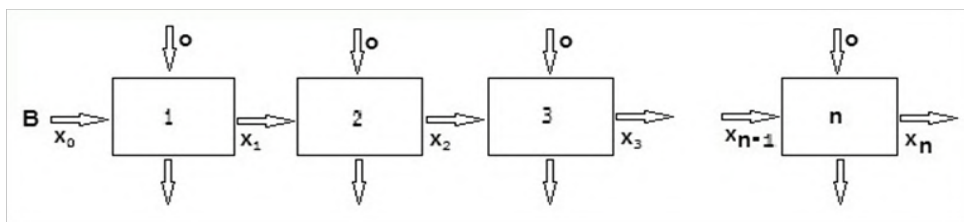


Рис. 7. Схема экстракции с перекрестным током

**Непрерывная экстракция.** Непрерывная экстракция особенно удобна, когда коэффициенты распределения относительно малы и для количественного разделения необходимо большое число операций периодической экстракции. Большинство аппаратов для непрерывной экстракции действует по общему принципу, который включает дистилляцию экстрагирующего растворителя из перегонной колбы, конденсацию его и непрерывное пропускание через раствор, из которого происходит экстрагирование. Экстрагирующая жидкость отделяется и течет обратно в приемную колбу, где она опять испаряется и возвращается в цикл, в то время как экстрагированное вещество остается в приемной колбе. Когда растворитель нельзя легко перегнать, не-

прерывность обеспечивается добавлением свежего растворителя из резервуара.

Нужно помнить, что вообще эффективность непрерывной экстракции зависит от вязкости фаз и других факторов, влияющих на скорость достижения равновесия, величины коэффициента распределения, отношения объемов двух фаз и т. д. Одним из практических методов повышения эффективности является увеличение, по мере возможности, поверхности контакта двух жидкостей. Чтобы привести две несмешивающиеся жидкости в тесный контакт, можно применять для пропускания экстрагирующего растворителя через раствор диски из пористого стекла, маленькие отверстия, перегородки и мешалки.

Эффективность процессов непрерывной экстракции удобно оценивать по методу, предложенному Бевиком, Карра и Бимишем, основанному на сравнении величин объемов половинного извлечения ( $V_{0,5}$ ). Под этой величиной понимается объем экстрагента, выраженный в миллилитрах, требуемый для уменьшения содержания экстрагируемого вещества до половины его исходного значения. Для определения этой величины используют экстрактор, изображенный на рис. 13.

В каждой из аликвотных частей экстракта определяют количество экстрагируемого компонента. Логарифмы этих величин откладывают на графике в зависимости от числа аликвотных частей (или объема в миллилитрах) экстрагента. Обычно получается прямая линия. На прямолинейном отрезке выбирают две точки таким образом, что количество экстрагированных компонентов в одной из них равняется половинному количеству в другой; соответствующая разница на оси абсцисс, выраженная в миллилитрах растворителя, дает величину объема половинного извлечения  $V_{0,5}$ . Эта величина, таким образом, дает возможность численного сравнения изменяющихся условий при непрерывной экстракции. С ее помощью можно вычислить распределение вещества между двумя жидкими фазами в ходе непрерывной экстракции.

Объем половинного извлечения  $V_{0,5}$  можно использовать для вычисления фактора распределения  $k$  из соотношения

$$k = \frac{0,693W}{V_{0,5}},$$

где  $k$  – отношение концентрации вещества в экстрагирующем растворителе к концентрации вещества в исходном растворе,  $W$  – объем исходного раствора в миллилитрах.

Следует подчеркнуть различие между фактором распределения  $k$  и коэффициентом распределения  $D$ . Первый является численной характеристикой легко воспроизводимых условий непрерывной экстракции, второй – величиной, полученной при равновесии, учитывающей распределение растворенного компонента между двумя фазами в определенных условиях. Фактор распределения для некоторых систем может приближаться по значению к коэффициенту распределения, если величина последнего мала.

Описано много различных типов аппаратов для экстракции с непрерывным контактированием двух жидкостей.

**Экстракция легкими растворителями.** Чем проще аппарат, тем он удобнее для аналитической работы. Часто необходимо использовать обе фазы для дальнейших химических операций. В зависимости от того, легче или тяжелее растворитель раствора, из которого проводится экстракция, применяют экстракторы непрерывного действия разных типов. Примером экстрактора первого типа является видоизмененный образец экстрактора Фридриха, сконструированный Хеберлингом и Фарменом (рис. 8). Этот аппарат особенно удобен для экстракции эфиром неорганических веществ из водных растворов, его успешно использовали для экстракции нитрата уранила из водных растворов, содержащих высаливатели. Для достижения быстрого перехода вещества из водного раствора в органическую фазу растворитель диспергируют в водной фазе посредством пропускания через диск из пористого стекла. Требуемое для продавливания растворителя через пористый диск

давление достигают тем, что дистилляцию и конденсацию растворителя производят на достаточно большом расстоянии от диска, чтобы обеспечить необходимую высоту столба жидкости. В аппарате используют крупнопористый стеклянный вертикальный диспергирующий диск, укрепленный на стеклянной трубке длиной 66 см с наружным диаметром 6 мм, оканчивающейся наверху воронкой для растворителя. Для лучшего разделения используют подряд два таких экстрактора; во второй экстрактор вводят свежую водную фазу, содержащую высаливатель. Точность анализов образцов урана в результате этого достигает 0,03 %.

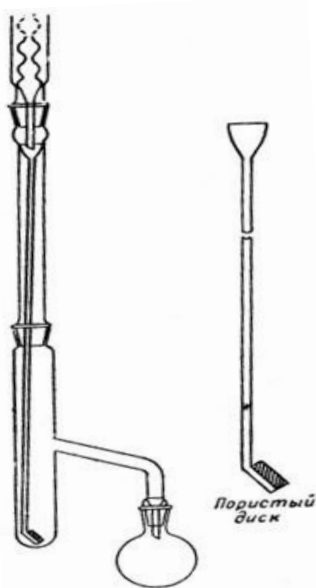


Рис. 8. Экстрактор для непрерывной экстракции растворителями легче воды

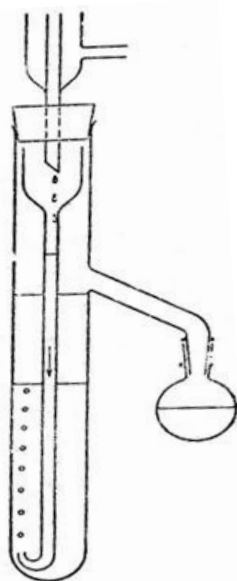


Рис. 9. Экстрактор Кучера-Штоделя для экстракции растворителей легче воды

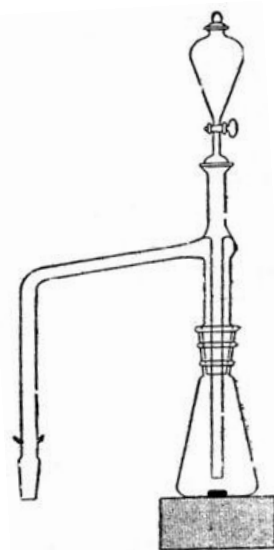


Рис. 10. Микроэкстрактор для летучих растворителей

Другим простым экстрактором для растворителей легче воды является экстрактор Кучера-Штоделя (рис. 9). Он подобен экстрактору Хеберлинга; диспергирование растворителя в водной фазе производят пропусканием его через маленькое отверстие. Конденсированный растворитель капает в центральную трубку и выходит через ее нижний конец. Растворитель экстраги-

рует, проходя через более тяжелую фазу, и экстракт стекает через отводную трубку.

Экстрактор Шмелла для растворителей легче воды, в котором свежий растворитель добавляют быстрее, чем регенерируют использованный, показан на рис. 10.

Этот тип экстрактора удобен для таких малолетучих и труднорегенерируемых растворителей, как трибутилфосфат. Образец помещается в эрленмейеровскую колбу. Затем колба устанавливается на магнитной мешалке. Вставляют делительную воронку и присоединяют ее к колбе с помощью шарового соединения. Добавляют воду через воронку и доводят уровень ее до уровня питательной трубки, затем включают магнитную мешалку. Резервуар наполняют растворителем и расход его регулируют краном. Экстракт проходит через боковой отвод и собирается в другой эрленмейеровской колбе. Этот экстрактор используют при экстракции органических кислот и оснований для анализа их солей.

Микроэкстрактор Веймана и Райта используют для экстракции из малых объемов, его применение уменьшает потери, которых трудно избежать при употреблении маленьких делительных воронок или пипеток. Он особенно удобен при неблагоприятных коэффициентах распределения. Экстрактор для растворителей легче воды представлен на рис. 11. Растворитель, кипящий в колбе А, конденсируется и попадает в трубку В, где он создает давление, достаточное, чтобы протолкнуть пузырьки растворителя через изгиб D в экстракционную камеру С. Эта камера имеет волнообразную форму Е, чтобы замедлить прохождение растворителя через водный раствор и тем самым увеличить время контакта. Непрерывная экстракция в течение 90 мин более эффективна, чем 20 последовательных периодических экстракций.

Одним из экстракторов, специально предназначенных для непрерывной экстракции хелатов металлов, является экстрактор Мейнке и Андерсона (рис. 12). Аппарат использовался для экстракции бензолом комплекса тория с теноилтрифторацетоном.



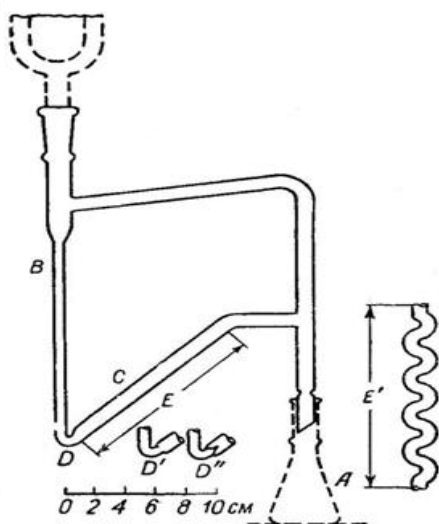


Рис. 11. Микроэкстрактор для легких растворителей: *A* – колба; *B* – трубка; *C* – камера; *D* – изгиб; *E* – форма камеры

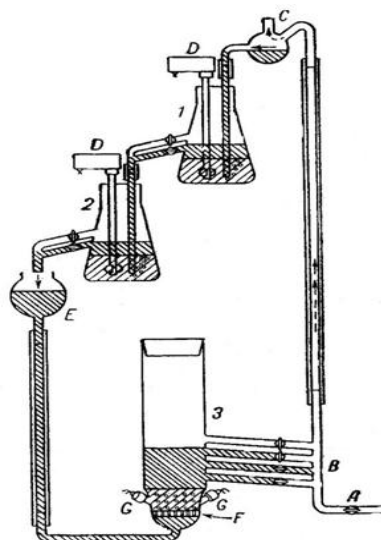


Рис. 12. Аппарат для непрерывной экстракции хелатов: *1* и *2* – колбы Эрленмейера; *3* – экстрактор; *A* – кран; *B* – отводная трубка; *C* – колбочка-ловушка; *D* – моторчик; *E* – резервуар; *F* – пористый диск; *G* – трубка

Экстрактор удобен для разделения радиоактивных веществ, так как большинство операций автоматизировано. Экстрактор состоит из стеклянной фильтрующей воронки средней пористости емкостью 50 мл, присоединенной над пористой пластинкой к стеклянной трубке диаметром 50 мм и высотой 25 см. Несколько отводных трубок диаметром 7 мм, соединенных со стенкой экстрактора, позволяют применять экстрактор при различных количествах раствора. Впускная трубка ниже пористого диска *F* соединена гибким трубопроводом с резервуаром *E* емкостью 200 мл. Трубки *G* на экстракторе позволяют ввести в исходный раствор микроэлектроды для измерения pH. Муфточки из резиновой трубки надежно присоединяют электроды. Кран *A* регулирует ток азота, который поднимает экстракт из экстрактора в маленькую колбу-ловушку *C*, откуда он затем попадает в колбу *1*. Колба-ловушка также препятствует разбрызгиванию, которое может произойти, если экстракт будет непосредственно вливаться в колбу *1*. Колбы *1* и *2* – обычные колбы Эр-

ленмейера, соединенные стеклянными спускными 7-миллиметровыми трубками. Перемешивание в этих колбах создается моторчиками D. Аппарат предназначен для изучения непрерывной экстракции неорганических соединений и хелатов металлов различными растворителями. Он удобен также и для работы в стандартных аналитических разделениях. Части его взаимозаменяемы, так что только одна деталь – экстракционная смесительная трубка – должна быть заменена для того, чтобы перейти от экстракции больших объемов к малым. Аппарат можно использовать для работы с растворителями как более легкими, так и более тяжелыми, чем исходный водный раствор. При использовании легкого экстрагента вертикальная питательная и резервуарная трубки наполнены растворителем.

На рис. 13 изображен аппарат, который можно использовать при определении величины объема половинного извлечения для характеристики непрерывной экстракции. Для того чтобы в резервуарной трубке сохранялось постоянное давление, над этой трубкой закрепляется перевернутая 500 мл колба, закрытая пробкой с короткой трубкой. Раствор, из которого производится экстракция, заливается в экстракционную смесительную трубку до уровня на 3,75 см ниже крана В отводной трубки. Включают перемешивание, кран С на экстракционной трубке частично открывают и регулируют скорость расхода растворителя краном А. Растворитель проходит через кран В и скорость вытекания его из спускной трубки регулируется краном Е.

Когда аппарат используется для экстракции тяжелыми растворителями, краны А, В, С и Е закрыты и исходный раствор помещают в экстракционную трубку. Кран D открыт в горизонтальном направлении. Включают мешалку и экстрагент пускают каплями в верхнюю часть экстракционной трубки. Когда на дне экстракционной трубки собирается слой прозрачного растворителя около 2,5 см, кран С приоткрывают и жидкость выпускают с желаемой скоростью. Скорость расхода растворителя регулируется краном А. Кран Е используется для выпуска определенного объема раствора в подходящий сосуд.

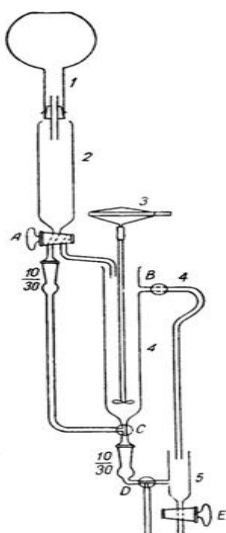


Рис. 13. Экстрактор для определения величины объема половинного извлечения: 1 – колба; 2 – резервуар; 3 – мешалка; 4 – смеситель; 5 – разделительная трубка; A, B, C, D, E – трехходовые краны

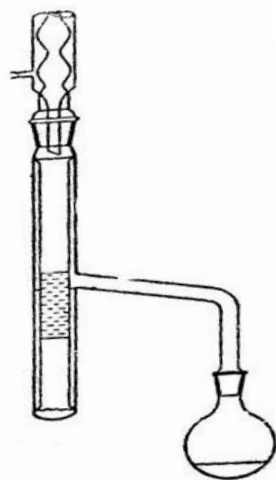


Рис. 14. Экстрактор для непрерывной экстракции растворителями тяжелее воды

**Экстракция тяжелыми растворителями.** Во многих непрерывных экстракционных процессах, используемых в целях разделения, употребляют органический растворитель более тяжелый, чем водный раствор. Многие экстракторы, описанные в предыдущем разделе, могут быть легко переделаны для использования их в этих условиях. Например, экстрактор, изображенный на рис. 14, похож на экстрактор Фармана, в котором трубка воронки заменена внешней цилиндрической через фазу, из которой происходит экстракция, перетекает в наружную часть экстрактора, затем течет через отводную трубку, поступает на отгонку и возвращается в цикл.

Экстрактор Уэрли для тяжелых растворителей, изображенный на рис. 15, является другой модификацией, где растворитель, содержащий экстрагируемое вещество, возвращается в дистилляционную колбу через узкую трубку, выходящую со дна экстракционной камеры.

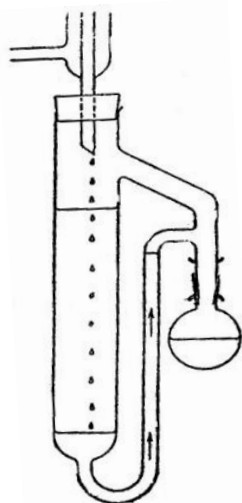


Рис. 15. Экстрактор Уэрли для растворов тяжелее воды

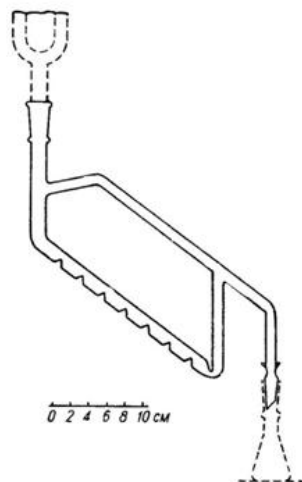


Рис. 16. Микроэкстрактор для тяжелых растворителей

Микроэкстрактор для тяжелых растворителей (рис. 16) похож на аппарат, приведенный на рис. 11. Работа аппарата не требует пояснений. Экстракт возвращается через боковой отвод. Преимуществом этого аппарата является значительное уменьшение потерь при работе с малыми объемами.

**Противоточная экстракция.** При противоточной экстракции, в том числе периодической противоточной экстракции, водный раствор и экстрагент движутся навстречу друг другу (рис. 17).

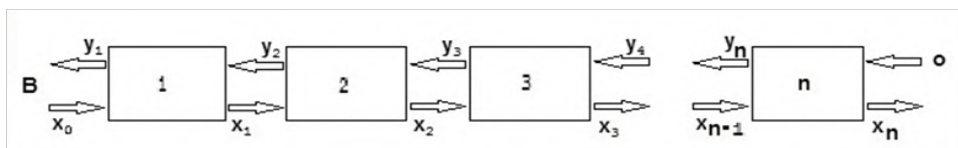


Рис. 17. Схема экстракции с противотоком ( $x$  и  $y$  – концентрация распределяемого вещества соответственно в водной и органической фазах)

Одним из немногих образцов противоточных экстракторов, используемых для аналитических целей, является вращающийся микроэкстрактор Спенса и Стритана, который может действовать как непрерывно, так и периодически. Экстрактор состоит из двух коаксиальных цилиндров, из кото-

рых вращается только внутренний. Когда две жидкости движутся навстречу друг другу через кольцевое пространство, в непрерывной фазе образуются вихревые воронки. Если скорость вращения внутреннего цилиндра достаточно велика, то диспергируемая фаза разбивается на маленькие капли, вовлекаемые в вихревые воронки, которые затем, по-видимому, образуют вращающиеся в противоположных направлениях симметричные пары. Когда колонка работает таким образом и одна из жидкостей содержит компонент, экстрагируемый другой жидкостью, равновесие в конце концов достигается, причем каждое завихрение представляет собой стационарную систему и определенное число вихревых воронок может рассматриваться как соответствующее одной эквивалентной теоретической экстракционной ступени. Эффективность экстракции для микроэкстрактора увеличивается с увеличением радиуса внутреннего цилиндра и уменьшением ширины кольцевого пространства.

На рис. 18 изображен экстрактор, состоящий из ротора, вращаемого мотором, и статора, изготовленного из стеклянной трубки постоянного сечения с отводными трубками для водного раствора, растворителя, экстракта и рафината. Полиэтиленовые подшипники А и В расположены в верхней и нижней частях ротора. Регулирование скоростей поступления и вытекания жидкости при расходах в несколько миллилитров в час производится посредством равномерного движения поршней-пипеток емкостью около 75 мл. Промежуточный сосуд С используется для проб порядка 1 мл и может быть удален в случае непрерывных операций. Мерные пипетки заполняют соответственно исходным раствором и растворителем, а колонку – водной фазой. Когда механизм регулировки потоков уже работает, включают ротор и устанавливают такую скорость, чтобы получить хорошо выраженные вихревые воронки, после чего растворитель вводят в колонку. Линейная скорость поверхности ротора для большинства растворителей превышает 60 см/с. После пуска ротора необходимо установить раздел фаз на уровне, непосредственно

находящемся над трубкой, подающей водный раствор, путем поднятия или опускания сосуда для сбора рафината D.

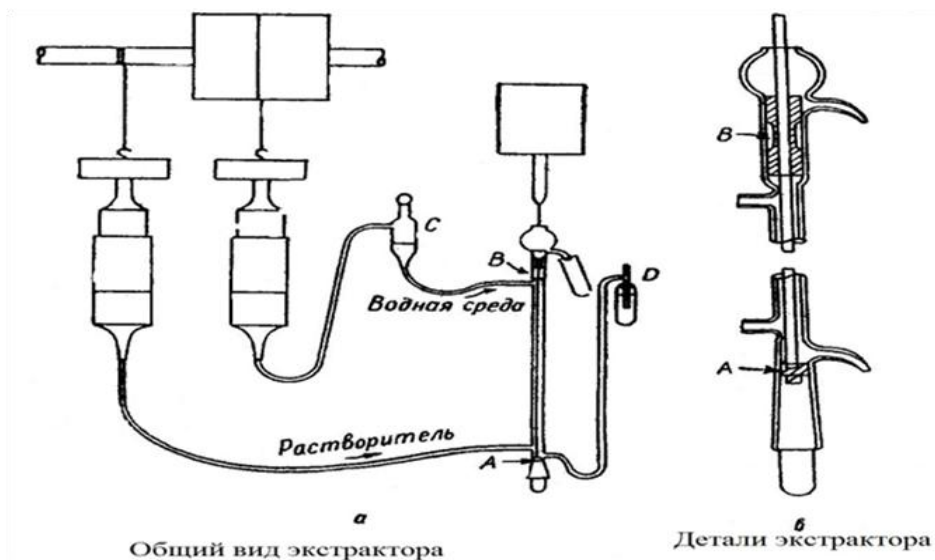


Рис. 18. Противоточный вращающийся микроэкстрактор для непрерывной экстракции: А, В – подшипники; С – промежуточный сосуд; D – сосуд для сбора рафината

Хотя экстрактор не заменяет обычной делительной воронки для выполнения простой периодической экстракции, он имеет то преимущество, что работает в противотоке и имеет большое число эквивалентных теоретических ступеней. Таким образом, он наиболее удобен для установившегося режима или для единичного определения, когда необходима высокая эффективность экстракции для веществ с низкими коэффициентами распределения.

**Противоточное распределение (экстракция для фракционирования).** Для фракционирования органических соединений, особенно в тех случаях, когда коэффициенты распределения являются величинами одного порядка, с успехом применяют периодическую противоточную распределительную экстракцию. Метод основан на быстром и последовательном выполнении многих отдельных экстракционных операций; он позволяет непосредственно приложить биномиальный ряд для количественной обработки ре-

зультатов. Фракционирование выполняют путем распределения, переноса и рекомбинаций различных фракций. Для пояснения этого метода можно сослаться на описанный Крейгом эксперимент с равными объемами обеих фаз и коэффициентом распределения вещества между ними, равным 1. Предположим, что два вещества, обратимо экстрагируемые в данной двухфазной системе, будут вести себя независимо друг от друга. Предположим также, что коэффициенты распределения постоянны во всей области концентраций. Для большинства веществ эти условия можно обеспечить использованием разбавленных растворов.

Последовательный ряд контактирующих трубок обозначен индексами 0, 1, 2 ... r (табл. 9). Один грамм вещества растворен в трубке  $L_0$ , а трубка  $U_0$ , содержащая растворитель, помещена над ней. Две фазы в трубке 0 приводят в равновесие и, после их разделения, верхнюю фазу перемещают таким образом, что в результате одного переноса  $U_0$  оказывается над  $L_1$ , а  $U_1$  – над  $L_0$ . Так как коэффициент распределения равен 1 и объемы фаз равны, то половина растворенного вещества переносится в верхнем слое в трубку 1. Всего в обоих слоях в каждой трубке 0 или 1 теперь находится по 0,500 г вещества.

Таблица 9. Противоточное распределение

$U_r$	...	$U_3$	$U_2$	$U_1$	$U_0$	→				
					$L_0$	$L_1$	$L_2$	$L_3$	...	$L_r$
№ переноса	Номер трубки									
	0	1	2	3	...	r				
0	1,0									
1	0,50	0,50								
2	0,25	0,50	0,25							
3	0,125	0,375	0,375	0,125						
4	0,0625	0,25	0,375	0,25	0,0625					
-										
n										

При втором переносе фазы в обеих трубках приводят в равновесие, и верхние слои перемещают так, что  $U_0$  оказывается над  $L_2$ ,  $U_1$  – над  $L_x$  и  $U_2$  – над  $L_0$ . Суммарная доля вещества в каждой трубке в обоих слоях показана в

табл. 9 в графе второго переноса. Процесс может совершаться до тех пор, пока не произойдет  $n$  переносов.

В табл. 9 представлен ряд, соответствующий  $(X+Y)^n = 1$ , где  $Y$  представляет собой долю вещества, остающегося в нижней фазе, а  $X$  – переносимую долю вещества, здесь  $X=Y$ ;  $n$  соответствует числу совершенных переносов. Номера трубок 0, 1, 2, ...  $r$  соответствуют номерам членов биномиального ряда. Доля или процент фракционируемого вещества в каждой фазе в отдельной трубке определяется коэффициентом распределения. Величины  $X$  в верхней фазе с коэффициентом распределения  $D$  при равновесии связывает уравнение:

$$X = \frac{D}{D + 1}.$$

Т. к. начальное количество вещества было равно 1, то доля  $Y$  в нижней фазе определяется уравнением:

$$Y = 1 - \frac{D}{D + 1} = \frac{1}{1 + D}.$$

Биномиальный ряд при использовании коэффициента распределения  $D$ , примененный для ступенчатой противоточной экстракции, когда используемые объемы двух фаз равны, принимает следующий вид:

$$\left(\frac{1}{1 + D} + \frac{D}{D + 1}\right)^n = 1.$$

Это выражение также хорошо применимо и в случае разных объемов, но тогда  $D$  умножается на отношение двух объемов. Таким образом, доля от первоначального количества вещества при данном  $D$  имеет в каждой трубке определенную величину для каждого переноса.

Когда экстракция осуществляется так, как это показано в табл. 9, количество вещества, находящееся в каждой трубке, может быть непосредственно вычислено по биномиальной теореме, т. к. доля в трубке  $r$  равна  $r$ -члену бинома. Общая формула для расчета доли  $T_{n,r}$  вещества, находящегося в трубке  $r$  после  $n$  переносов:



$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \left(\frac{1}{D+1}\right)^n D^r.$$

Экстракционные данные могут быть удобно изображены графически, если откладывать долю или процентное содержание вещества в трубке в зависимости от порядкового номера трубки. Кривая 1 на рис. 19 является кривой распределения для коэффициента распределения, равного 1, и для восьми переносов. Кривая совершенно симметрична.

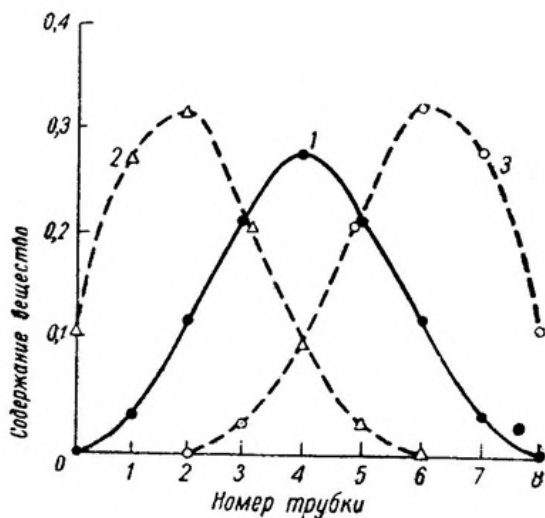


Рис. 19. Кривые противоточного распределения:  
1 — для коэффициента распределения 1; 2 — для коэффициента распределения 0,333; 3 — для коэффициента распределения 3,0

При большем числе переносов кривая становится обычной кривой ошибок. Кривые 2 и 3 получены соответственно при коэффициентах распределения 0,333 и 3,0. Для выполнения этого рода экстракции можно использовать серию делительных воронок, однако если для разделения сложных смесей требуется большое число переносов — более удобны специальные приспособления. Варианты этой методики позволяют использовать более простую аппаратуру и основаны на применении сборных конструкций. Разработанный Крейгом стеклянный противоточный распределительный аппарат изображен на рис. 20.

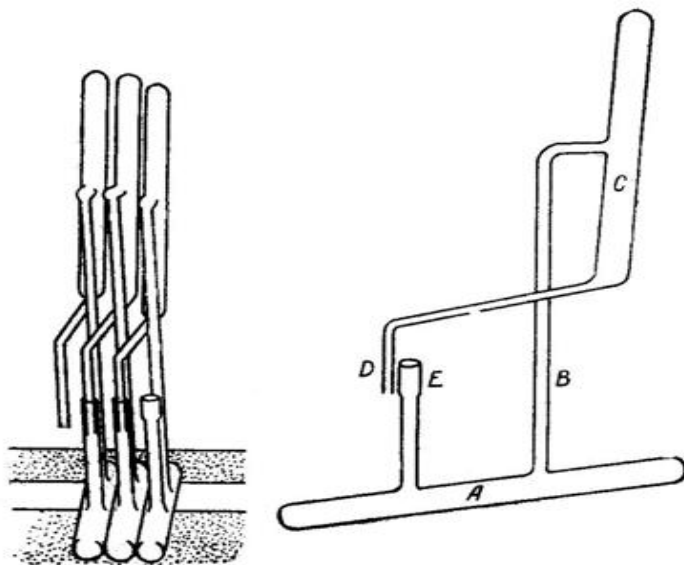


Рис. 20. Противоточный распределительный экстрактор декантацией.

*A, C – камеры, B – трубка, D – выходная трубка, E – отверстие*

Аппарат Крейга используют для экстракций с большим числом переносов. Справа показана отдельная секция. Камера для смешивания до равновесия A представляет собой стеклянную трубку длиной около 30 см с внутренним диаметром 1,25 см. Растворы вводятся через отверстие E. Экстракционное равновесие достигается путем качания аппарата под углом до  $35^\circ$ . Отдельные трубки соединены друг с другом выходной трубкой D, вставленной в открытую часть смежной трубки, как это показано в левой части рисунка. После того как слои разделятся, трубки наклоняются под углом несколько большим  $90^\circ$  и верхняя фаза перельется через трубку B в камеру C. При выпрямлении трубок до положения, показанного на правой части рисунка, содержимое C будет перетекать через D в следующую смежную трубку. В положении слива тяжелый слой останется в A, потому что его объем таков, что тяжелая фаза не потечет через B, в то время как легкий слой практически весь вытечет. На аппарате, состоящем из 108 ячеек, можно сделать 40 переносов в час.

*Экстракционную хроматографию* можно рассматривать как своеобразный вариант экстракции – экстрагируемое соединение распределяется между жидкими фазами, одна из которых закреплена на твердом инертном носителе, помещенном в колонку, а вторая перемещается вдоль колонки. Химия процесса остается экстракционной, а техника осуществления – хроматографическая. За счет многократного повторения элементарных актов экстракции – реэкстракции удастся разделять элементы с близкими свойствами. Возможно использование органических растворителей, образующих при обычной экстракции устойчивые эмульсии.

К носителям неподвижной фазы предъявляется ряд специфических требований. Они должны хорошо смачиваться неподвижной фазой и удерживать ее в достаточном количестве. Неподвижная фаза не должна смываться с носителя потоком подвижной фазы. Носитель должен быть химически инертным, не набухать и не растворяться экстрагентом, а также не сорбировать компоненты разделяемой смеси. Он должен быть малодисперсным, обладать достаточно развитой поверхностью и обеспечивать движение подвижной фазы через колонку с необходимой скоростью. Также важны размер частиц, плотность, механическая прочность и пористость. Кроме того, носитель должен быть доступным. Наибольшее распространение в качестве носителей получили гидрофобизированный силикагель, полиэтилен, полифторхлорэтилен, политетрафторэтилен (фторопласт-4) и др.

В статическом варианте также используют гибриды экстрагента и сорбента, полученный нанесением органической фазы на измельченное твердое тело. Из таких носителей экстрагентов представляют интерес полиуретановые пены. Это легкий высокопористый материал, причем поры его открыты. Небольшая масса такой твердой «пены» захватывает значительный объем экстрагента. Поскольку поры относительно крупные и открытые, экстракция протекает довольно быстро. После извлечения нужного вещества твердая фаза и исходный раствор быстро и легко разделяются.

**Мембранная экстракция** [26]. Основной особенностью мембранной экстракции является совмещение процессов извлечения и реэкстракции вещества. В трехкамерном сосуде отделяют камеры друг от друга полупроницаемыми перегородками. Среднюю камеру заполняют экстрагентом, одну из крайних – исходным водным раствором, вторую – водным раствором, являющимся приемником. Содержимое всех камер перемешивается мешалками. На границе исходный раствор – экстрагент происходит процесс экстракции, а на границе экстракт – реэкстрагент – процесс реэкстракции. Экстрагент выступает в роли постоянно работающего переносчика вещества из водной боковой камеры в другую (рис. 21). В данном случае исчезает понятие о емкости экстрагента – он играет лишь роль переносчика, поэтому разбавленными растворами малорастворимого или дефицитного экстракционного реагента извлекают довольно значительные количества вещества. Недостаток мембранной экстракции – ее медленность.



Рис. 21. Простое устройство для мембранной экстракции

Перенос ионизованных соединений ускоряют наложением электрического потенциала (электроэкстракция). Более универсальный способ интенсификации процесса – увеличение поверхности соприкосновения фаз в варианте мембранной экстракции с множественными эмульсиями. Сплошной фазой является исходный водный раствор, в котором распределены относительно крупные капли экстрагента. Капли эти, в свою очередь, включают значительно более тонкую эмульсию реэкстрагента (рис. 22). Для пригото-

ления такой сложной системы водный раствор будущего реэкстрагента вносят при интенсивном перемешивании в экстрагент. Получается эмульсия реагента в экстрагенте, являющемся сплошной фазой. Затем полученную эмульсию вводят – снова при активном перемешивании – в исходный водный раствор, из которого должна проводиться экстракция. Образуется эмульсия уже готовой сложной смеси в исходной водной фазе. В этом случае поверхности соприкосновения фаз возрастают в огромной степени, поэтому времени на весь процесс затрачивается значительно меньше.



Рис. 22. Принципиальная схема мембранной экстракции во множественной эмульсии

### 1.3. Жидкость-жидкостная экстракция

Основные особенности и закономерности экстракции установлены при изучении систем с водной и органической фазами. При распределении вещества в наиболее распространенных системах с двумя жидкими фазами процесс называется жидкость-жидкостной экстракцией, а в отечественной литературе – жидкостной экстракцией. В дальнейшем под общим термином «экстракция» будем понимать распределение веществ именно в системах жидкость – жидкость, если другое специально не оговаривается.

#### 1.3.1. Терминология жидкость-жидкостной экстракции

В научной литературе по экстракции принята следующая терминология:

**экстракция** – операция переноса растворенного вещества из одной жидкой фазы в другую. Чаще всего органическая фаза состоит из экстракционного реагента и его разбавителя (растворителя);

**экстрагирование** – извлечение (выщелачивание) обычно жидкостью из твердого;

**экстрагент** – органическое соединение или его раствор в органической фазе, способное к переносу какого-либо вещества из водной фазы в органическую;

**экстракционный реагент** – активное органическое вещество, способное образовать определенные соединения с извлекаемыми веществами и переводить их в органическую фазу. В случае применения в неразбавленном виде является синонимом термина «экстрагент»;

**разбавитель (растворитель)** – жидкое органическое соединение или жидкая смесь веществ для разбавления жидкого или растворения, соответственно, твердого экстракционного реагента; чаще всего инертный органический растворитель;

**модификатор** – вещество, растворенное в экстрагенте для улучшения его свойств (для увеличения растворимости экстракционного реагента или экстрагируемых соединений, предотвращения образования третьей фазы, снижения эмульгируемости, улучшения кинетики экстракции и пр.);

**разделяемая смесь компонентов (веществ)** – исходная смесь компонентов в виде водного или органического раствора, вводимая в экстракционную систему;

**маскирующий реагент** – органическое или минеральное вещество, введенное в водную фазу для связывания и предотвращения экстракции мешающих компонентов – примесей к основному целевому продукту, с которым оно практически не взаимодействует в условиях опыта;

**высаливание** – повышение коэффициентов распределения благодаря введению посторонних электролитов (высаливателей), за счет увеличения

концентрации общего аниона и изменения величин коэффициентов активности;

**«медузы»** – образования, находящиеся на границе раздела фаз, состоящие из нескоалисцированной эмульсии, стабилизированной различными загрязнениями, которые нарушают условия расслаивания;

**экстракционная система** – двухфазная жидкая система, состоящая из водного раствора и экстрагента (водный раствор может включать: разделяемую смесь веществ, различные соли, кислоты и реагенты);

**распределение** экстракционное обычно относится к определенной химической форме распределяемого вещества – экстракционное распределение – состояние экстракционной системы, при котором вещество распределяется между фазами в соответствии с величиной коэффициента распределения;

**уравновешивание** – приведение системы в равновесное состояние в отсутствие основного экстрагируемого компонента (компонентов);

**равновесное состояние** – состояние, при котором устанавливаются постоянные концентрации всех распределяемых компонентов исходной смеси в фазах в соответствии с различием химических потенциалов и не изменяются при дальнейшем контакте фаз при постоянной температуре;

**легкая фаза** – фаза, имеющая меньшую плотность и находящаяся после расслаивания сверху. Чаще всего – органическая фаза экстрагента, но в случае применения тяжелого разбавителя – водный раствор;

**тяжелая фаза** – фаза, имеющая более высокую плотность и находящаяся снизу после расслаивания, обычно водный раствор веществ, но может быть органическая фаза в случае тяжелого разбавителя или инверсии фаз;

**инверсия фаз** – изменение положения фаз при переходе больших количеств экстрагируемого вещества из водного раствора в экстрагент (не следует путать с инверсией фаз при взаимном переходе фаз из сплошной в дисперсную, связанном с изменением отношения объемов и физических свойств растворов);

**инверсия фаз эмульсии** – замена одного типа эмульсии (масло в воде) на противоположный (вода в масле) (переход сплошной фазы в дисперсную или наоборот);

**синергизм** – возрастание коэффициентов распределения при использовании смеси экстракционных реагентов, превышающее их аддитивный вклад;

**антагонизм** – эффект, противоположный синергизму;

**обменная экстракция** – экстракция, при которой компоненты водной фазы переходят в органическую фазу за счет катионного, анионного или сольватного обмена;

**экстракт** – органическая фаза, содержащая вещество, извлеченное из водного раствора;

**рафинат** – раствор вещества, оставшегося в водной фазе после проведения операции экстракции. Это может быть чистый продукт, отделенный экстракцией, обогащенная смесь или примеси, отделенные от основного продукта, перешедшего в органическую фазу;

**резэкстракция** – операция переноса вещества из экстракта в водный раствор или осадок;

**резэкстрагент** – реагент или его водный раствор, используемый для проведения операции резэкстракции;

**резэкстракт** – раствор вещества, извлеченного из экстракта;

**промывка** – операция избирательного удаления загрязнений, сопутствующих основному компоненту (целевому продукту) или отделения остатков второго, уже экстрагируемого компонента, из фазы экстракта путем промывания последнего водным раствором соответствующего реагента;

**промывной раствор** – исходный раствор реагентов для проведения операции промывки;

**раствор от промывки** – водный раствор, полученный в результате проведения операции промывки (водный раствор из промывной части экстракционного каскада);



**главный компонент, целевой продукт** – элемент или вещество, подлежащие извлечению и очистке. Это могут быть как макро-, так и микрокомпоненты;

**макрокомпонент** – элемент или вещество, присутствующие в макроконцентрациях;

**микрокомпонент** – элемент или вещество, присутствующие в микроконцентрациях;

**примеси** – посторонние вещества (при невысоких концентрациях), от которых проводится очистка целевого продукта;

**регенерация экстрагента** – очистка экстрагента от накопившихся примесей и любых нежелательных веществ (от продуктов разложения) для восстановления его исходных свойств;

**селективная реэкстракция** – селективная реэкстракция ряда ценных продуктов специально подобранными растворами реагентов с целью их дальнейшей очистки от лучше экстрагируемых веществ.

**Скорость экстракции.** Экстракция – это процесс массопереноса, сопровождаемый химическими реакциями. Скорость экстракции лимитируется скоростью самого медленного процесса: либо скоростью образования экстрагируемых соединений (химическая реакция, протекающая в водной фазе, либо на границе раздела фаз), либо скоростью переноса различных соединений из одной фазы в другую (массоперенос), либо экстракция осуществляется в смешанном режиме (скорости обоих процессов сравнимы).

В большинстве случаев скорость переноса достаточно велика (несколько секунд). Скорость достижения экстракционного равновесия зависит главным образом от скорости химической реакции: реакции образования реакционноспособной формы экстракционного реагента; реакции замещения лигандов, например, молекул воды в аквакомплексе на лиганд; разрушения продуктов гидролиза и полимеризации; образования экстрагируемого комплекса; реакций в органической фазе (диссоциация, ассоциация). Например, при участии кинетически инертных комплексов платиновых металлов, хрома (III),

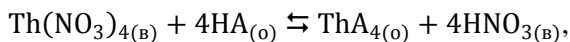
кобальта (III) образование экстрагируемых соединений происходит очень медленно, отсюда мала и скорость экстракции.

На практике для установления времени достижения равновесия при экстракции и реэкстракции получают кинетические кривые, например, зависимости коэффициента распределения от времени контакта фаз. Используя различия в скорости экстракции или реэкстракции, можно разделять элементы.

Экстракционные системы представляют собой частный случай гетерогенного равновесия, поэтому для них справедливо правило фаз Гиббса: число фаз системы плюс число термодинамических степеней свободы равно числу компонентов плюс два  $\Phi + F = K + 2$ , где  $\Phi$  – число фаз;  $F$  – вариантность системы (число независимых переменных или число термодинамических степеней свободы);  $K$  – число компонентов системы или число исходных и образующихся в процессе химических реакций.

Простейшая экстракционная система содержит 3 компонента: воду, органический растворитель и распределяющееся вещество. Последнее может образовать различные гидраты и сольваты, увеличивая число соединений в системе. Однако число компонентов по-прежнему будет равно 3, т. к. образованию каждого нового соединения соответствует химическая реакция.

Если экстракция обусловлена протеканием двухфазной реакции, то число компонентов может возрасти до 4, как при извлечении тория из водного раствора его нитрата неразбавленным теноилтрифторацетоном (НА).



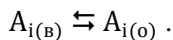
где индексы (в) и (о) означают принадлежность компонентов к водной и органической фазам соответственно.

В системе 5 веществ: вода, нитрат тория, теноилтрифторацетон, теноилтрифторацетонат тория, азотная кислота, связанных между собой одной реакцией. При образовании сольватов число компонентов останется равным 4.

Когда экстракционная система содержит 3 компонента, то  $F = 3$ . При постоянных температуре и давлении  $F = 1$ , система моновариантна, т. е. можно варьировать активность вещества в одной из фаз. При фиксированном составе одной фазы система полностью определена: данной активности распределяемого вещества в одной фазе в состоянии равновесия соответствует определенная активность вещества в другой фазе, стало быть, отношение этих активностей имеет вполне определенное значение.

### 1.3.2. Количественные характеристики жидкость-жидкостной экстракции

**Константа распределения ( $P$ ).** При постоянных температуре и давлении отношение активности одной и той же формы вещества ( $A_i$ ) в органической фазе к его активности в водной фазе есть величина постоянная, не зависящая от общей концентрации распределяющейся формы вещества. Эту величину называют константой распределения –  $P$ .



$$P = \frac{a_{A_{i(о)}}}{a_{A_{i(в)}}} .$$

Так формулируется закон распределения, эмпирически установленный П. Бертелло и Е. Юнгфлейшем в 1872 году. При постоянном значении ионной силы ( $\mu = \text{const}$ ) активности можно заменить равновесными концентрациями. Постоянство константы распределения – следствие закона распределения.

Закон распределения, выраженный в концентрационной форме, выполняется редко. Для этого необходимо наличие по крайней мере двух ограничений: при переходе вещества из одной фазы в другую не должна изменяться его химическая форма; концентрации вещества в фазах должны быть весьма малыми.

$$P_{\mu=\text{const}} = \frac{[A_i]_o}{[A_i]_b}.$$

Если обе жидкие фазы являются насыщенными относительно твердой фазы и равновесие достигнуто, то константа распределения равна отношению растворимости распределяющегося вещества в органической и водной фазах при условии незначительной взаимной растворимости фаз.

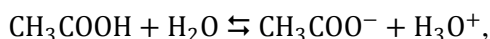
$$P = \frac{S_o}{S_b}.$$

**Коэффициент распределения (D).** Извлекаемое вещество в каждой из фаз может участвовать в различных химических превращениях – процессах полимеризации, ионной агрегации, комплексообразования и других, поэтому в прямом эксперименте удобно измерять общую (аналитическую) концентрацию вещества в каждой из фаз.

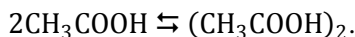
Коэффициент распределения (D) – отношение общей концентрации вещества в органической фазе к его суммарной концентрации в водной фазе.

$$D = \frac{C_{A(o)}}{C_{A(b)}}.$$

Например, при экстракции уксусной кислоты в системе вода – толуол в водной фазе кислота частично диссоциирует



а в органической фазе димеризуется



Общая (суммарная) концентрация кислоты в водной фазе:

$$C_b = [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-],$$

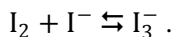
а в органической фазе:

$$C_o = [\text{CH}_3\text{COOH}] + 2[(\text{CH}_3\text{COOH})_2],$$

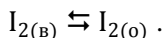
отсюда

$$D = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_o + 2[(\text{CH}_3\text{COOH})_2]_o}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_b + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_b}.$$

Пример. Определить коэффициент распределения йода между водой и тетрахлоридом углерода в присутствии йодид-ионов.



$$K_{уст} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} = 10^{2,89} = 776.$$



$$P_{I_2} = \frac{[I_2]_о}{[I_2]_в}.$$

$$D = \frac{I_{2(о)}}{I_{2(в)} + I_{3(в)}^-} = \frac{P}{1 + \frac{I_3^-}{I_2}} = \frac{P}{1 + K_{уст}[I^-]} = \frac{85,44}{1 + 10^{2,89}[I^-]}.$$

$[I^-], M$	1,000	0,500	0,100	0,050	0,010	0,000
$D_{I_2}$	0,11	0,22	1,09	2,15	9,75	85,44

При высокой скорости взаимных превращений отдельных форм  $A_i$  при одних и тех же составах водной и органической фаз коэффициент распределения не зависит от условий приготовления растворов и времени их хранения. Когда имеет место замедленность кинетики взаимных превращений, значения  $D$  в одной и той же системе фаз могут существенно различаться для растворов, имеющих различную предысторию и, соответственно, различные соотношения между концентрациями индивидуальных химических соединений. В этом случае реализуется равновесие – межфазное распределение отдельных форм при их неравновесном содержании в водном растворе. Иллюстрацией могут служить опубликованные данные по экстракции платиновых элементов. Так, максимальные значения  $D$  для осмия (IV) при экстракции трибутилфосфатом из растворов хлороводородной кислоты, полученные различными авторами, находятся в интервале от 6,0 до  $2,5 \cdot 10^3$ . Имеет место набор некоторых случайных значений, характеризующих конкретный эксперимент, а не общие количественные характеристики распределения хлоридных комплексов осмия. На вероятность невоспроизводимости значений  $D$  за счет кинетической инертности отдельных форм экстрагируемого соединения необходимо обращать внимание при экстракционном концентрировании элементов из природных и сточных вод и, особенно, при экстракционном выделении или разделении платиноидов, присутствующих в технологических рас-

творях. Некоторым экстракционным системам присуща необратимость процесса экстракции. Последняя, как правило, связана с образованием в органической фазе кинетически инертных координационных соединений. При этом  $D$  также теряет смысл как характеристика равновесного распределения вещества в экстракционной системе.

Известны простейшие приемы идентификации экстракционных равновесий. Если найденный в результате экстракции  $D$  равен значению  $D$  для обратного процесса реэкстракции при совпадающих составах водной и органической фаз, значит, в экстракционной системе достигается равновесное распределение элемента как между отдельными формами в водном растворе, так и между водной и органической фазами. Равновесие в водном растворе сдвигается в сторону образования наиболее полно экстрагируемого соединения. Так, при экстракции железа (III) трибутилфосфатом полнота извлечения ( $D > 100$ ) достигается при  $C_{\text{HCl}} \approx 2 \text{ М}$ , соответствующей преимущественному существованию в водном растворе плохо экстрагируемых аквахлоридных комплексов, когда доля экстрагируемой формы  $[\text{FeCl}_4]^-$  составляет только десятые доли процента.

Неравенство значений  $D$ , найденных при экстракции и реэкстракции, связывают с необратимостью экстракционного процесса и существованием в водном растворе нескольких кинетически инертных форм элемента. Отличить один эффект от другого позволяет повторная экстракция из той же пробы водного раствора. Если  $D$ , найденные при двух последовательных операциях экстракции, равны между собой и неравны  $D$  при реэкстракции – процесс экстракции необратим. Если не совпадают все три значения, то в водном растворе присутствует несколько форм экстрагируемого элемента с замедленной кинетикой взаимных превращений. Взаимосвязь между относительным содержанием отдельных химических форм элемента ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) в водном растворе –  $x_\alpha$ ,  $x_\beta$ ,  $x_\gamma$ , их индивидуальными коэффициентами распределения  $D_\alpha$ ,  $D_\beta$ ,  $D_\gamma$  и измеренными значениями коэффициента распределения в про-

цессах экстракции –  $D$ , реэкстракции –  $D'$  и повторной экстракции –  $D''$  описывается следующей системой уравнений

$$D + 1 = \frac{1}{\frac{x_\alpha}{D_\alpha + 1} + \frac{x_\beta}{D_\beta + 1} + \frac{x_\gamma}{D_\gamma + 1}}.$$

$$D' + 1 = \frac{1}{\frac{x_\alpha D_\alpha}{(D_\alpha + 1)^2} + \frac{x_\beta D_\beta}{(D_\beta + 1)^2} + \frac{x_\gamma D_\gamma}{(D_\gamma + 1)^2}} \cdot \frac{D}{D + 1}.$$

$$D'' + 1 = \frac{1}{\frac{x_\alpha}{(D_\alpha + 1)^2} + \frac{x_\beta}{(D_\beta + 1)^2} + \frac{x_\gamma}{(D_\gamma + 1)^2}} \cdot \frac{D}{D + 1}.$$

Отсюда можно установить взаимосвязь между  $D$ ,  $D'$ ,  $D''$

$$\frac{D}{D' + 1} + \frac{1}{D'' + 1} = 1.$$

Последнее соотношение служит критерием равновесности экстракционного процесса, если в водном растворе находятся несколько кинетически инертных форм элемента. Очевидно, что для корректного описания сложных экстракционных процессов с участием нескольких форм экстрагируемого элемента необходима информация о межфазном распределении каждой из них. Значения  $D$ , найденные для растворов с неизвестным соотношением индивидуальных форм, практического интереса не представляют и лучше говорить о степени извлечения элемента из раствора –  $R$ .

Важной характеристикой экстракционных процессов является изотерма экстракции. Возможны два варианта представления изотерм экстракции. В наиболее часто встречающемся случае на оси абсцисс откладывают концентрацию вещества в водной фазе, на оси ординат – в органической. Во втором случае рассматривают зависимость  $D$  от исходной концентрации вещества в водной фазе. Закон распределения, т. е. неизменность  $D$  с изменением концентрации, выполняется в области линейности изотермы экстракции. Но, строго говоря, линейная изотерма экстракции во всем интервале возможных концентраций веществ в растворе – явление весьма редкое. Даже при физи-

ческом распределении йода наблюдается постепенное нарушение линейности изотермы и с ростом концентрации йода коэффициент распределения увеличивается. Значительно чаще наблюдается обратная зависимость – уменьшение  $D$  с ростом концентрации. Не всегда может быть выделена область концентраций, для которой с достаточной достоверностью справедлив закон распределения. Характер изотермы экстракции необходимо принимать во внимание, особенно при работе с относительно концентрированными растворами разделяемых веществ.

**Степень извлечения ( $R$ ).** Другая экспериментально определяемая количественная характеристика – степень извлечения – перешедшая в органическую фазу доля от общего количества взятого для экстракции вещества. Степень извлечения –  $R$  – обычно выражают в процентах.

$$R, \% = \frac{n_o}{n_b + n_o} \cdot 100 = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_b V_b} \cdot 100 = \frac{100}{1 + \frac{1}{D} \cdot \frac{V_b}{V_o}} \cdot \frac{D}{D} = \frac{100D}{D + \frac{V_b}{V_o}}.$$

Степень извлечения и коэффициент распределения связаны между собой простыми соотношениями:

$$R, \% = \frac{100D}{D + \frac{V_b}{V_o}}$$

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_b}{V_o},$$

где  $V_b$  и  $V_o$  – объемы соответственно водной и органической фаз.

Если процесс экстракции характеризуется низкой степенью извлечения, то прибегают к многократной экстракции из одной и той же водной фазы новыми порциями экстрагента. Суммарная степень извлечения  $R_n$  при постоянном соотношении объемов органической и водной фаз ( $V_o/V_b = r$ ) рассчитывается по формуле:

$$R_n = 1 - (1 + D_r)^{-n},$$

где  $n$  – число экстракций.



Если известны начальная и конечная концентрация ( $C_{\text{нач}}$  и  $C_{\text{кон}}$ ) извлекаемого компонента в водной фазе, то необходимое число экстракций, обеспечивающих заданную полноту извлечения  $R_n$ , рассчитывается по формуле:

$$n = \left[ \lg \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} \right] / \lg(1 + D_r),$$

$$\text{т. к. } R_n = 1 - (1 + D_r)^{-n};$$

$$C_{\text{нач}} = 1; C_{\text{кон}} = 1 - R_n; (1 - R_n) = (1 + D_r)^{-n};$$

$$(1 + D_r)^n = \frac{1}{1 - R_n} = \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}};$$

$$n \lg(1 + D_r) = \lg \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}};$$

$$n = \left[ \lg \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}} \right] / \lg(1 + D_r).$$

**Пример.** Сколько раз следует провести экстракцию йода при соотношении объемов водной и органической фаз 1,0 мл:0,1 мл, чтобы в водной фазе осталось не более 0,1% первоначального количества йода?

$$n = \frac{\lg \frac{C_{\text{нач}}}{C_{\text{кон}}}}{\lg(1 + D_r)} = \frac{\lg 100/0,1}{\lg(1 + 85,44 * 0,1)} = \frac{\lg 1000}{\lg 9,544} = \frac{3,0}{0,9797} = 3,062,$$

$n > 3,0$ , значит,  $n = 4$ .

**Коэффициент разделения ( $\beta$ ).** Возможность разделения двух веществ А и В позволяет оценить коэффициент разделения –  $\beta$ , представляющий собой отношение коэффициентов распределения веществ А и В, определенных в одинаковых условиях. При расчете  $\beta$  коэффициенты распределения  $D_A$  и  $D_B$  выбирают таким образом, чтобы  $\beta$  был больше 1,0.

Из приведенного ниже примера (табл. 10) становятся понятными условия хорошего разделения:

$$\beta_{A/B} \gg 1;$$

$$D_A \cdot D_B \approx 1,0.$$

Таблица 10. Выбор условий эффективного разделения веществ А и В

$D_A$	$D_B$	$\beta$	$R_A$ , %	$R_B$ , %
$10^6$	$10^2$	$10^4$	$\sim 100$	99
$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^4$	99	1
$10^{-2}$	$10^{-6}$	$10^4$	1	$<1$

Судя по большой величине  $\beta$ , можно было надеяться на эффективное разделение, однако оно достигается только во втором случае. В первом варианте экстрагируются оба вещества, в третьем – ни то, ни другое, следовательно, большое значение  $\beta$  является недостаточным условием хорошего разделения, кроме этого необходимо, чтобы  $D_A \cdot D_B \approx 1,0$ .

Для практической реализации в многоступенчатом оборудовании достаточны коэффициенты разделения в пределах 1,8–2,0 при  $D_A > 1$  и  $D_B < 1$ . При указанных значениях  $\beta$  в промышленном масштабе эффективно решена одна из труднейших задач технологии неорганических веществ: разделение лантаноидов.

**Коэффициент концентрирования или фактор разделения ( $S$ ).** Это величина, на которую нужно умножить исходное количество двух веществ ( $n_A^B$  и  $n_B^B$ ), чтобы получить конечное отношение их количеств в органической фазе после экстракции ( $n_A^O$  и  $n_B^O$ ).

$$\frac{n_A^O}{n_B^O} = S_{A/B} \cdot \frac{n_A^B}{n_B^B},$$

$$S_{A/B} = \frac{n_A^O}{n_B^O} \cdot \frac{n_B^B}{n_A^B} = \frac{R_A}{R_B}.$$

При многократной экстракции

$$S_{A/B}^n = \frac{R_A^n}{R_B^n} = \frac{1 - (1 + D_A r)^{-n}}{1 - (1 + D_B r)^{-n}}.$$

**Константа экстракции ( $K_{ex}$ ).** Большинство экстракционных процессов описывается соответствующими уравнениями обратимых межфазных реакций, при протекании которых довольно быстро устанавливается равновесие. Следовательно, к экстракции, как и любой обратимой реакции в условиях равновесия, приложим закон действующих масс, выраженный в термоди-

намической форме. Константа равновесия такого процесса называется термодинамической константой экстракции  $K_{\text{ex}}^T$  и выражение для  $K_{\text{ex}}^T$  определяется уравнением реакции экстракции.  $K_{\text{ex}}$  имеет смысл при целочисленной и постоянной стехиометрии реакции экстракции.

Ион уранила извлекается из нитратных растворов трибутилфосфатом (L) по координационному механизму в соответствии с уравнением:

$$\text{UO}_{2(\text{B})}^{2+} + 2\text{NO}_{3(\text{B})}^{-} + 2\text{L}_{(\text{O})} \rightleftharpoons [\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{O})},$$

$$K_{\text{ex}}^T = \frac{a_{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{O})}}}{a_{\text{UO}_{2(\text{B})}^{2+}} \cdot a_{\text{NO}_{3(\text{B})}^{-}}^2} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{O})}}{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{(\text{B})} [\text{L}]_{(\text{O})}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{c}}}{\gamma_{\pm}^3 \gamma_{\text{L}}^2},$$

где  $\gamma_{\text{c}}$  — коэффициент активности дисольвата;

$\gamma_{\text{L}}$  — коэффициент активности трибутилфосфата;

$\gamma_{\pm}$  — среднеионный коэффициент активности нитрата уранила.

Постоянство  $K_{\text{ex}}^T$  при переменных концентрациях реагирующих веществ указывает на правильность предлагаемого химизма экстракционного процесса.

Наибольшую сложность представляет определение коэффициентов активности в органической фазе, поэтому полагают их равными единице и учитывают только коэффициент активности извлекаемого электролита. При этом получают эффективную константу экстракции

$$K_{\text{ex}}^{\text{эфф}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{O})}}{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{(\text{B})} [\text{L}]_{(\text{O})}^2} \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm}^3}.$$

Без учета коэффициентов активности получают выражение для расчета концентрационной константы экстракции —  $K_{\text{ex}}^{\text{K}}$

$$K_{\text{ex}}^{\text{c}} = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{O})}}{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]_{(\text{B})} [\text{L}]_{(\text{O})}^2}.$$

Наконец, при замене равновесных концентраций компонентов общими (аналитическими) концентрациями при наличии конкурирующих реакций, рассчитывают условную константу экстракции —  $K_{\text{ex}}^y$ :

$$K_{\text{ex}}^y = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{L}]_{(\text{o})}}{C_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{в})} C_{\text{L}(\text{o})}^2}.$$

$K_{\text{ex}}^T$  зависит от температуры, не зависит от величины ионной силы водного раствора.

$K_{\text{ex}}^{\text{эфф}}$  и  $K_{\text{ex}}^c$  зависят от температуры, величины ионной силы раствора.

$K_{\text{ex}}^y$  зависит от температуры, величины ионной силы раствора и молярных долей извлекаемой соли и экстракционного реагента.

Величины  $K_{\text{ex}}^{\text{эфф}}$ ,  $K_{\text{ex}}^c$ ,  $K_{\text{ex}}^y$  «плывут», т. е. изменяются при изменении концентрации компонентов, что подтверждает выполнение закона действующих масс в термодинамической, а не концентрационной форме. При переходе от R к D, а затем  $K_{\text{ex}}$  происходит уплотнение (концентрирование) информации. R зависит даже от соотношения объемов фаз, D от соотношения объемов фаз не зависит, но на величину D влияют различные факторы, в частности, концентрации компонентов.  $K_{\text{ex}}^T$  не зависит от концентрации компонентов. Возможно дальнейшее уплотнение информации путем описания целого массива констант экстракции одним уравнением. Например, при описании констант экстракции азотной и других кислот аминами, как это сделано В. С. Шмидтом с сотрудниками.

### 1.3.3. Классификация процессов жидкость-жидкостной экстракции

Известны несколько классификаций экстракционных процессов в двухфазных жидкостных системах:

1. по состоянию вещества в каждой из фаз;
2. по состоянию извлеченного соединения в органической фазе;
3. по типу экстракционного реагента;
4. по механизму экстракции;
5. по виду лучей экстракции.

### ***Классификация А. М. Розена по состоянию вещества в каждой из фаз***

Растворенные вещества являются электролитами или неэлектролитами, поэтому А. М. Розен рассматривает экстракционные системы с точки зрения возможной диссоциации соединений в каждой из фаз. Существуют системы трех типов: неэлектролит в водной фазе – неэлектролит в органической фазе, самый распространенный случай: электролит в водной фазе – неэлектролит в органической фазе и электролит, как в водной, так и органической фазах [27].

*Уравнение экстракционного равновесия.* Условием экстракционного равновесия, как и любого другого фазового или химического равновесия, является равенство химических потенциалов распределяемого вещества в обеих фазах:

$$\mu = \mu'' . \quad (7)$$

Зная уравнения состояния

$$\mu = f(P, T, c),$$

где  $c$  – концентрация, можно найти уравнение изотермы экстракции

$$c'' = F(c'),$$

в котором индексы характеризуют фазы. Однако, как известно, уравнение состояния растворов пока отсутствует и при интерпретации равновесий в большинстве случаев необходимо использовать значения химических потенциалов, найденные экспериментально.

Поскольку при малых концентрациях, когда  $c \rightarrow 0$ ,  $\mu \rightarrow \infty$ , то экспериментальные данные удобно представлять в виде активностей:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a, \quad (8)$$

где  $\mu^\circ$  – значение химического потенциала в стандартном состоянии, принимаемом за начало отсчета;  $a$  – активность.

Соотношение (8) является определением активности, которая служит, таким образом, лишь формой представления экспериментальных значений химического потенциала ( $a = \exp(\mu^\circ - \mu)/RT$ ). Уравнение (8) по форме аналогично соотношению для идеального раствора ( $\mu_{\text{ид}} = \mu_{\text{ид}}^\circ + RT \ln N$ ). Отличие  $a$  от

$N$  устанавливается введением коэффициентов активности  $\gamma$ . Для неэлектролитов  $\gamma = a/N$ , так что

$$a = N\gamma \quad (9)$$

В качестве стандартного состояния для неэлектролитов часто выбирается чистое вещество, т. е.  $\gamma = 1$  при  $N = 1$  и  $\mu^\circ = \mu_0$  (подстрочным индексом 0 здесь и ниже обозначено чистое вещество). Тогда

$$\mu = \mu_0 + RT \ln a = \mu_0 + RT \ln N\gamma \quad (10)$$

Коэффициенты активности при таком выборе стандартного состояния будем называть абсолютными. Их отклонение от единицы характеризует неидеальность раствора. Если  $\gamma > 1$ , то неидеальность положительна, парциальное давление  $P = P^\circ N\gamma$  (для низких давлений, когда летучесть практически равна давлению) больше идеального  $P_{\text{ид}} = P^\circ N$ ; при  $\gamma < 1$  неидеальность отрицательна,  $P < P_{\text{ид}}$ .

Нередко пользуются и другим стандартным состоянием (относящиеся к нему величины отмечены точкой сверху) – идеализированным состоянием с некоторыми свойствами бесконечно разбавленного раствора; в частности, принимаем, что  $\dot{\gamma} = 1$  при  $c \rightarrow 0$ . Тогда

$$\mu = \dot{\mu} + RT \ln \dot{a} = \dot{\mu} + RT \ln N\dot{\gamma} \quad (11)$$

$$(\dot{\gamma})_{N=0} = 1$$

Коэффициенты активности  $\dot{\gamma}$  можно назвать «концентрационными»; их связь с абсолютными находим, приравняв соотношения (10) и (11). Это дает

$$a/\dot{a} = \gamma/\dot{\gamma} = \exp(\dot{\mu} - \mu_0)/RT = f(P, T),$$

т. е. отношение  $\gamma/\dot{\gamma}$  не зависит от концентрации. Замечая, что при  $N = 0$ ,  $\dot{\gamma} = 1$ , находят (для бинарного или многокомпонентного раствора)

$$\gamma = \gamma(0)\dot{\gamma}; \quad (12)$$

$$\dot{\gamma} = \gamma/\gamma(0) \text{ или}$$

$$\dot{\gamma} = \gamma/\gamma^\circ,$$

где  $\gamma(0) = \exp(\dot{\mu} - \mu_0)/RT$  – значение абсолютного коэффициента активности при  $c = 0$ ;

$\gamma^\circ$  – значение  $\gamma(0)$  в стандартном многокомпонентном растворе.

Отклонение  $\dot{\gamma}$  от единицы характеризует отклонение растворов не от идеальности, а от закономерностей разбавленных растворов и равенство  $\dot{\gamma}$  единице не свидетельствует об идеальности раствора.

При  $c \rightarrow 0$  закономерности идеальных растворов выполняются только для растворителя (для него  $P_1 = P_1^\circ N_1$ , т. е.  $\gamma_1 = 1$ ). Для растворенного вещества справедлив закон Генри:

$$P_2 = k_r N_2.$$

Полагая  $P_2 = P_1^\circ N_1 \gamma_2(0)$ , находят

$$\begin{aligned}\gamma_2(0) &= k_r / P_2^\circ; \\ \gamma_2 &= \dot{\gamma}_2 (k_r / P_2^\circ)\end{aligned}\tag{13}$$

и поскольку  $\gamma_2(0) \neq 1$ , раствор неидеален.

Характер зависимости  $\gamma$  и  $\dot{\gamma}$  неэлектролитов от концентрации (при умеренных взаимодействиях) показан на рис. 23. При одном и том же характере неидеальности знак отклонений  $\gamma$  и  $\dot{\gamma}$  от единицы противоположен (например, при отрицательной неидеальности  $\gamma < 1$ , а  $\dot{\gamma} > 1$ ).

В зависимости от выбора единиц концентрации активность может выражаться в мольных долях ( $N$ ), в молях на литр ( $c$ ) и в молях на килограмм ( $m$ ). Соответствующие коэффициенты активности

$$\begin{aligned}\gamma_N &= a_N / N; \\ \gamma_c &= a_c / c; \\ \gamma_m &= a_m / m\end{aligned}\tag{14}$$

связаны между собой соотношениями

$$\begin{aligned}\gamma_c &= N \gamma_N c_0 / c; \\ \gamma_m &= N \gamma_N m_0 / m \\ \dot{\gamma}_c &= \dot{\gamma}_N \frac{d_0}{d + 0,001 \frac{c}{c} (v M_s - M)}; \\ \dot{\gamma}_m &= \frac{\dot{\gamma}_N}{1 + 0,001 v M_s m},\end{aligned}\tag{15}$$

где  $M_s$  и  $M$  – молярная масса растворителя и растворенного вещества;  $d_0$  и  $d$  – плотность растворителя и раствора;

$\nu = 1$  для неэлектролитов, или число ионов, на которые диссоциирует электролит;

$c_0$  и  $m_0$  – молярность и моляльность чистого распределяемого вещества (при  $N = 1$ ).

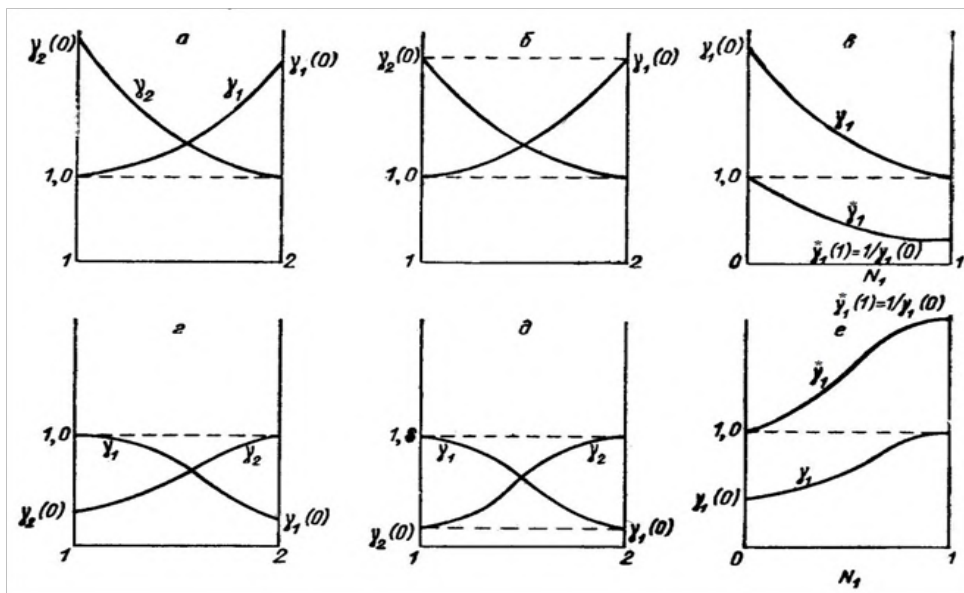


Рис. 23. Зависимость коэффициентов активности компонентов бинарного раствора неэлектролитов от концентрации: а, б, в – положительная неидеальность; а – общий случай; б – регулярный раствор; в – сравнение концентрационных и абсолютных коэффициентов активности; г, д, е – то же, при отрицательной неидеальности

Для идеального раствора равны единице только  $\gamma_N$ , тогда как  $\gamma_c$  и  $\gamma_m$  при  $c \neq 0$  не равны единице; в соответствии с уравнениями (15) они зависят от концентрации. Для растворов электролитов, как правило, используют идеализированное стандартное состояние ( $\dot{\gamma} = 1$  при  $N \rightarrow 0$ ).

Раздельное определение активностей катионов и анионов невозможно, поэтому определяют среднюю активность ионов и средние ионные коэффициенты активности  $\dot{\gamma}_{\pm}$ . Если электролит диссоциирует на  $\nu_+$  катионов и  $\nu_-$  анионов, а всего на  $\nu = \nu_+ + \nu_-$  частиц, то

$$\dot{a} = a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-} (\dot{\gamma}_{\pm})^{\nu}, \quad (16)$$

где  $c_+$  и  $c_-$  – концентрации катионов и анионов.



Парциальное давление паров электролитов

$$P = k_r x_{\pm}^v \dot{\gamma}_{\pm}^v = P^0 x_{\pm}^v \gamma_{\pm}^v \quad (k_r - \text{коэффициент Генри}),$$

то абсолютный коэффициент активности равен

$$\gamma = \dot{\gamma} (k_r / P^0)^{1/v}; \quad (17)$$

$$\gamma(0) = (k_r / P^0)^{1/v}$$

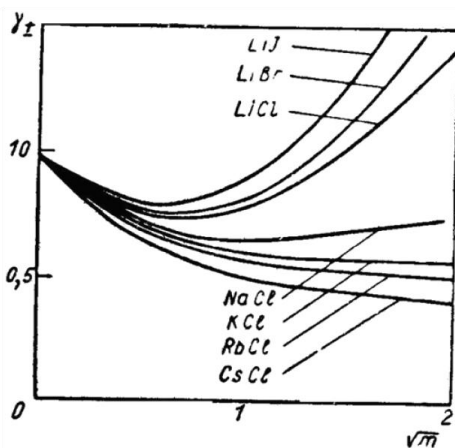


Рис. 24. Коэффициенты активности некоторых электролитов

Характер зависимости коэффициентов активности электролитов от концентрации показан на рис. 24.

Для бинарных растворов неэлектролитов при умеренных взаимодействиях (вандерваальсовские силы или иные взаимодействия с энергией до 2–3 ккал/моль) концентрационную зависимость  $\gamma$  можно передать полуэмпирическим уравнением Ван-Лаара с двумя константами. Однако для

сравнительно широкого класса растворов, названных регулярными, зависимость  $\gamma = f(N)$  можно передать более простым уравнением с одной константой

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma_1 &= A_{12} N_2^2; \\ RT \ln \gamma_2 &= A_{12} N_1^2, \end{aligned} \quad (18)$$

где  $A_{12} = f(P, T)$  — константа взаимодействия компонентов 1 и 2.

Растворы такого типа можно назвать симметричными, для них

$$\gamma_1(0) = \gamma_2(0) = \exp(A/RT).$$

Условием расслоения раствора на две фазы является положительная неидеальность ( $A > 0$ ) и  $A_{12} \geq 2RT$  (при  $T \approx 300^\circ \text{K}$ ,  $A_{12} > 1,2$  ккал/моль).

Приближенный теоретический расчет констант взаимодействия  $A_{ik}$  возможен в том случае, если взаимодействие определяется дисперсионными или ориентационными эффектами. Тогда, если молярные объемы компонентов равны между собой, то

$$A \approx (\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2})^2 \quad (19)$$

где  $E = L - RT$  – энергия испарения, кал/моль.

Если же мольные объемы не равны, то

$$RT \ln \gamma_1 = B \varphi_2^2;$$

$$B = V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2;$$

$$\delta_i = (E_i/V_i)^{1/2},$$

где  $\varphi$  – объемная доля;

$V$  – мольный объем, см<sup>3</sup>/моль;

$\delta$  – параметр растворимости или удельная энергия притяжения молекул. Обычно  $\delta = 6-10$  (кал/см<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>. При наличии водородной связи значение  $\delta$  повышается, например,  $\delta_{H_2O} = 25$ . При  $(\delta_1 - \delta_2) > 3$  растворы обычно расслаиваются на две фазы.

Коэффициенты активности электролитов можно интерпретировать, а частично и предсказать теоретически. Начальное падение  $\gamma$  при увеличении концентраций электролита (см. рис. 24) объясняется электростатическим взаимодействием ионов, а последующее возрастание можно истолковать как следствие гидратации. Соответственно, катионы малых радиусов и больших зарядов, имеющие наибольшую плотность электростатической энергии и наиболее сильно гидратированные, имеют наиболее высокие  $\gamma$ .

Моляльный коэффициент активности можно определить по следующей формуле:

$$\lg \gamma_{\pm \text{ионов}} = - \frac{Az_1 z_2 \sqrt{J}}{1 + Ba^0 \sqrt{J}} - \frac{n}{v} \lg a_{H_2O} - \lg [1 - 0,018 (n - v)m], \quad (20)$$

где первый член учитывает электростатическое взаимодействие, остальные – гидратацию;

$A$  и  $B$  – константы (для воды при 25°  $A = 0,509$ ,  $B = 0,329$ );

$z_1$  и  $z_2$  – валентности ионов;

$J = \frac{1}{2} \sum c z^2$  – ионная сила раствора;

$v$  – число ионов, на которые диссоциирует электролит;

$n$  – гидратное число (практически – эффективное число молекул воды, гидратирующих катион);

$\alpha^0$  – эффективный диаметр ионов в ангстремах (Å).

При ассоциации ионов

$$\gamma_{\pm} = \gamma_{\pm \text{ионов}} \alpha, \quad (21)$$

где  $\alpha$  – степень диссоциации;

$\gamma_{\pm \text{ионов}}$  рассчитывается по моляльности ионов  $m' = m\alpha$ .

При ступенчатом образовании комплексов

$$\gamma_{\pm} = \frac{\dot{\gamma}_{\text{элст}} \alpha_{H_2O}^{-\frac{n}{\nu}} \varphi_0^{v+/\nu} (1 - \frac{\nu + \sum j \varphi_j}{\nu})^{v-/\nu}}{1 - 0,018m [(n - \nu)\varphi_0 + \sum n_j \varphi_j]}, \quad (22)$$

где  $\varphi_0 = \frac{1}{(1 + \sum \beta_j A^j)}$ ;

$\beta_j$  – константа образования комплекса  $MA_j$ ;

$A$  – аналитическая концентрация анионов,  $\varphi_j = \beta_j A^j$ ;

$n_j$  – гидратное число комплекса  $MA_j$ ,

$lg \dot{\gamma}_{\text{элст}} = -Az_1 z_2 \sqrt{J \varphi_0} / (1 + B\alpha \sqrt{J \varphi_0})$ .

Термодинамическую ( $K$ ) и кажущуюся ( $k$ ) константы ассоциации ионов можно приближенно оценить по формуле Бьеррума

$$K_{acc} = \frac{4\pi N}{1000} \left( \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon kT} \right)^3 Q(b); \quad (23)$$

$$\tilde{k} = K \gamma_{\pm}^2,$$

где  $b = 7,142 z_1 z_2 / a^0$ .

Как видно из уравнения (23), ассоциация ионов приводит к уменьшению  $\dot{\gamma}$ . Поэтому рост  $\dot{\gamma}$  при высоких концентрациях электролита свидетельствует о слабой ассоциации, слабый рост или падение – о сильной ассоциации.

Для расчета констант равновесия экстракции электролитов нужно знать выражение для свободной энергии перехода одного моля газообразных ионов в растворитель. Известно, что

$$E = \frac{1}{2} \frac{z_1 z_2}{R_z} \left[ 1 - \frac{1}{\varepsilon} \right] + n u_{\text{сольв}} p_z - u_w, \quad (24)$$

где первый член представляет собой энергию переноса зарядов в диэлектрик;

второй – энергию ион-дипольного взаимодействия с растворителем;

третий – энергию дезориентации молекул воды ионом;

$e$  – заряд электрона;

$\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;

$n$  – координационное число ( $n$  равно четырем для однозарядных ионов и шести – для двухзарядных);

$p_z$  – множитель порядка 1;

$$u_{\text{сольв}} = -ze\mu/\bar{r}^2;$$

( $\mu$  – дипольный момент растворителя);

$R_z$  – эффективный радиус иона с учетом эффекта насыщения (при нестрогих расчетах обычно принимают  $R_z = r_{\text{иона}} + r_{\text{воды}}$ ).

Наконец, рассмотрим предсказание возможности диссоциации вещества в органической фазе. Основной причиной диссоциации является снижение энергии свободных ионов в среде с высокой диэлектрической постоянной  $\varepsilon$  (энергия взаимодействия ионов  $u = -\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon r}$ ). Расчет константы диссоциации NaCl (для газообразного состояния) при  $\varepsilon=1$  методами статической физики дает

$$K_{\text{дисс}} = K^0 \exp(-\Delta u_0 / \varepsilon kT) = 10^2 e^{-210} = 10^{-89}, \quad (25)$$

т. е. в среде с  $\varepsilon = 1$  NaCl диссоциировать не может. В воде же при  $\varepsilon = 80$

$$K_{\text{дисс}} = 10^2 e^{-210/80} \approx 7,$$

т. е. NaCl будет значительно диссоциирован; дальнейшее повышение константы диссоциации обуславливается взаимодействием ионов с растворителем. Снижение  $\varepsilon$  согласно уравнению (25) приведет к резкому снижению  $K_{\text{дисс}}$ . Например, при  $\varepsilon = 10$  вместо  $K_{\text{дисс}} = 7$  получим  $K_{\text{дисс}} = 10^{-7}$ . У большинства экстрагентов  $\varepsilon \ll 10$ , поэтому в большинстве случаев экстрагируемое вещество будет находиться в органической фазе в неионизированной форме.

Условие равновесия  $\mu = \mu$  при выражении химического потенциала с помощью активностей и использовании чистого вещества в качестве стандартного состояния в обеих фазах преобразуется к виду

$$a_{\text{орг}} = a_{\text{водн}}, \quad (26)$$

т. е. активности в обеих фазах равны. Если в качестве стандартного используется идеализированное состояние, то химические потенциалы в стандартном состоянии в обеих фазах не одинаковы, так как в различных фазах неидеальность при бесконечном разбавлении совершенно различна и активности не равны, а пропорциональны

$$a_{\text{орг}} = K a_{\text{водн}}. \quad (27)$$

Действительно,

$$\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{водн}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{водн}},$$

$$\mu_{\text{орг}} = \mu_{\text{орг}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{орг}}.$$

Полагая  $\mu_{\text{водн}} = \mu_{\text{орг}}$ , получим соотношение (27) и найдем, что константа экстракционного равновесия, как и константа любой химической реакции, определяется разностью химических потенциалов в стандартном состоянии

$$K = e^{\frac{\mu_{\text{водн}}^{\circ} - \mu_{\text{орг}}^{\circ}}{RT}}; \quad (28)$$

$$-RT \ln K = \mu_{\text{орг}}^{\circ} - \mu_{\text{водн}}^{\circ}.$$

Соотношение (27) применяется обычно для интерпретации экстракционных равновесий. Если же известны абсолютные коэффициенты активности, то более удобно выражение (26), позволяющее выразить константу равновесия через абсолютные нулевые коэффициенты активности. Напишем уравнения равновесия для трех случаев экстракции, отличающихся по характеру диссоциации. В соответствии с соотношениями (9), (12), (16) активности составят

$$a_{\text{электролит}} = v_+^{v+} v_-^{v-} c^v \gamma(0)^v \gamma_{\pm}^v;$$

$$a_{\text{неэлектролит}} = c \gamma(0) \dot{\gamma},$$

где  $v$  – число ионов на 1 молекулу электролита.

Допуская, что в растворе присутствуют ионы только одного электролита, обозначая концентрации в водной фазе через  $x$ , в органической через  $y$ , и подставляя выражения для активностей в уравнение экстракционного равновесия (26), получим:

- 1) если вещество диссоциировано в водной фазе и недиссоциировано – в органической (равновесие электролит – неэлектролит)

$$y\gamma_{\text{орг}}(0)\dot{\gamma}_{\text{орг}} = v_+^{v+}v_-^{v-}x^v\gamma_{\pm}^v(0)^v\dot{\gamma}_{\text{водн}};$$

$$y = v_+^{v+}v_-^{v-}\frac{\gamma^v(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}}x^v\frac{\dot{\gamma}_{\pm\text{водн}}^v}{\dot{\gamma}(0)_{\text{орг}}}; \quad (29)$$

или

$$y = v_+^{v+}v_-^{v-}Kx^v\frac{\dot{\gamma}_{\pm\text{водн}}^v}{\dot{\gamma}_{\text{орг}}};$$

$$K = \frac{\gamma^v(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}};$$

- 2) если соединение диссоциировано в обеих фазах (равновесие электролит – электролит), то

$$v_+^{v+}v_-^{v-}y^v\gamma_{\pm}^v(0)\dot{\gamma}_{\pm\text{орг}}^v = v_+^{v+}v_-^{v-}x^v\dot{\gamma}_{\pm}^v(0)_{\text{водн}}\dot{\gamma}_{\pm\text{водн}}^v; \quad (30)$$

$$y = \left[\frac{\gamma_{\pm}(0)_{\text{водн}}}{\gamma_{\pm}(0)_{\text{орг}}}\right]x\frac{\dot{\gamma}_{\pm\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\pm\text{орг}}}$$

или

$$y = K^{1/v}x\frac{\dot{\gamma}_{\pm\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\pm\text{орг}}}; K = \left[\frac{\gamma_{\pm}(0)_{\text{водн}}}{\gamma_{\pm}(0)_{\text{орг}}}\right]^v;$$

- 3) если соединение недиссоциировано в обеих фазах (равновесие неэлектролит – неэлектролит), то

$$y\gamma(0)_{\text{орг}}\dot{\gamma}_{\text{орг}} = x\gamma(0)_{\text{водн}}\dot{\gamma}_{\text{водн}};$$

$$y = \left[\frac{\gamma(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}}\right]x\frac{\dot{\gamma}_{\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\text{орг}}}$$

или

$$y = Kx\frac{\dot{\gamma}_{\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\text{орг}}}; K = \frac{\gamma(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}}. \quad (31)$$

Таким образом, получены общие уравнения равновесия для экстракции при различных типах диссоциации и установлена связь константы равновесия со свойствами растворов в каждой из фаз – абсолютными коэффициентами активности в бесконечно разбавленном растворе.

Выразим константу равновесия через постоянные Генри для каждой из фаз. Для электролитов

$$k_{\Gamma} = P^{\circ} \gamma(0)^{\nu};$$

для неэлектролитов

$$k_{\Gamma} = P^{\circ} \gamma(0).$$

Подставляя эти величины в уравнения (29)–(31), находим, что независимо от типа равновесия

$$K = \frac{(k_{\Gamma})_{\text{водн}}}{(k_{\Gamma})_{\text{орг}}}, \quad (32)$$

т. е. константа экстракционного равновесия равна отношению постоянных Генри экстрагируемого вещества в обеих фазах. Соотношение (32) полезно для изучения распределения веществ, имеющих заметную летучесть пара, например, хлороводородной и азотной кислот.

Уравнения равновесия (29) и (30) написаны для случая, когда экстрагируемое вещество является единственным источником ионов. Их нетрудно обобщить и на тот случай, когда в растворе присутствуют другие электролиты с одноименными ионами (например, высаливатели). В этом случае активность соединения  $MA_{\nu-}$  будет

$$[M^{\nu+}][A^{\nu-}]^{\nu-} = x(\nu x + z x_{\text{выс}})^{\nu-} \gamma_{\pm}^{\nu-}$$

где  $x_{\text{выс}}$  – концентрация высаливателя,  $M$ ,

$z$  – число ионов  $A^-$  на 1 моль высаливателя [так, что суммарная концентрация ионов  $A$  составит  $(A) = \nu x + z x_{\text{выс}}$ ].

Тогда вместо уравнения (20) для равновесий электролит – неэлектролит получим следующее уравнение изотермы экстракции:

$$y = K x (\nu x + z x_{\text{выс}})^{\nu-} \frac{\gamma_{\pm}^{\nu-}}{\gamma_{\text{орг}}}. \quad (33)$$

Нетрудно учесть и другие осложняющие эффекты, например, экстракцию воды совместно с изучаемым соединением, сольватацию в органической фазе и т. д. В этом случае уравнение экстракции пишется для гидратированного или сольватированного комплекса (стандартное состояние «переносится» на комплекс), активность в органической фазе будет равна

$$\alpha_{\text{орг}} = \frac{\alpha_{\text{орг}}^0}{\alpha_{H_2O}^m S^q}, \quad (34)$$

где  $\alpha_{\text{орг}}^0$  – активность негидратированного и несольватированного комплекса;

$m$  и  $q$  – гидратное и сольватное числа;

$S$  – концентрация экстрагента.

Тогда вместо уравнения (33) получим

$$y = Kx(vx + zx_{\text{выс}})^{v-} \dot{\gamma}_{\pm}^v a_{H_2O}^m \frac{S^q}{\gamma_c}, \quad (35)$$

где  $\gamma_c$  – коэффициент активности сольватированного и гидратированного комплекса в органической фазе.

Уравнения равновесия можно получить и общепринятым путем, когда экстракцию рассматривают, как химическую реакцию, а условия равновесия находят с помощью закона действующих масс. Например, если соединение диссоциировано в водной фазе и недиссоциировано в органической, то уравнение экстракции будет иметь вид



Закон действующих масс тогда дает

$$\frac{[MA]_{\text{орг}}}{[M^+][A^-]^{v-}} = K; [MA]_{\text{орг}} = K[M^+][A^-]^{v-}, \quad (36)$$

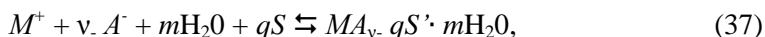
где квадратные скобки обозначают активность соответствующих соединений или ионов.

Выражая активности через концентрации, т.е. полагая

$$[MA] = (MA)\dot{\gamma}_{\text{орг}} = y\dot{\gamma}_{\text{орг}}, [M^+][A^-]^{v-} = x^v \dot{\gamma}_{\pm}^v,$$

получаем уравнение (29). Если экстракция сопровождается гидратацией и сольватацией, т. е. идет по уравнению





то закон действующих масс приводит к уравнению (35).

Таким образом, «химический» и «термодинамический» подход приводят к совершенно одинаковым результатам, если только не забывать, что закон действующих масс связывает активности, а не концентрации компонентов.

Как следует из уравнений (30) и (31), изотермы экстракции для равновесий электролит – электролит и неэлектролит – неэлектролит при достаточно малых концентрациях, когда  $\dot{\gamma}=1$ , имеют начальный линейный участок  $\gamma=K^{1/x}x$  или  $\gamma=Kx$  (рис. 25,а).

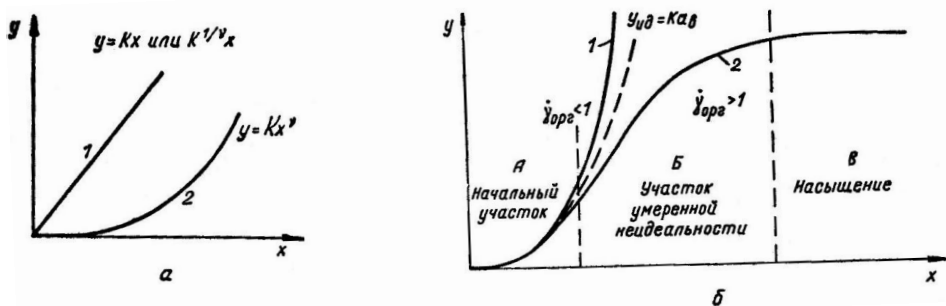


Рис. 25. Форма изотерм экстракции:

а – начальный участок изотермы: 1 – система неэлектролит – неэлектролит, или электролит – электролит; 2 – электролит – неэлектролит; б – изотерма экстракции для равновесия электролит – неэлектролит: 1 – положительная неидеальность в органической фазе; 2 – отрицательная

При равновесии электролит – неэлектролит начальный участок  $y=Kx^v$  является параболическим, так как даже в простейшем случае 1–1 электролитов  $v=2$ . В результате этого при малых концентрациях электролитов (в отсутствии высаливателей) их активность исчезающе мала и они плохо экстрагируются. Если к тому же константа равновесия мала, то экстракцию вообще можно не обнаружить. На основании данных подобного рода был сделан вывод о существовании порога экстракции – минимальной концентрации, при которой начинается экстракция. Как видно, этот порог является чисто анали-

тическим. Коэффициент распределения  $D = y/x = Kx^{v-1}$  при малых концентрациях соединения стремится к нулю.

Дальнейший ход изотерм экстракции определяется коэффициентами активности соединений в водной и органической фазах. Рассмотрим, например, случай наиболее распространенных равновесий электролит – неэлектролит. Если бы раствор был идеальным в органической фазе ( $\dot{\gamma}_{\text{орг}}=1=\text{const}$ ), то изотерма экстракции описывалась бы уравнением  $y=Ka_{\text{водн}}$ , т. е. повторяла в измененном масштабе зависимость активности электролита в водной фазе от его концентрации (см. пунктирную кривую на рис. 25, б). При положительной неидеальности в органической фазе (например, за счет димеризации)  $\dot{\gamma}_{\text{орг}}$  будет падать с концентрацией и изотерма экстракции будет лежать выше «идеальной» кривой (кривая 1 на рис. 25, б). Наоборот, при отрицательной неидеальности, когда  $\dot{\gamma}_{\text{орг}}$  растет с концентрацией, изотерма экстракции лежит ниже «идеальной» кривой (кривая 2 на рис. 25, б), на изотерме появляется характерный перегиб (участок *Б* кривой). Наконец, если отрицательная неидеальность является результатом образования соединения и константа равновесия достаточно велика, то изотерма заканчивается пологим участком (участок *В* кривой), обусловленным насыщением – практически полным связыванием экстрагента в сольват. В этом случае, согласно уравнению (34),

$$1/\dot{\gamma}_{\text{орг}} \sim S^q,$$

где  $S=S_0 - qy$  – концентрация не связанного в сольват экстрагента;

$q$  – сольватное число.

Поскольку  $S \rightarrow 0$  концентрация вещества в органической фазе стремится к постоянному значению:  $y \rightarrow S_0/q = \text{const}$ , а  $\dot{\gamma}_{\text{орг}} \rightarrow \infty$ .

Коэффициент активности  $\dot{\gamma}_{\text{орг}}$  становится отличным от единицы лишь при заметном содержании экстрагируемого вещества. Поэтому неидеальность органической фазы скажется тем раньше, чем раньше начнется переход вещества в органическую фазу, т. е. чем больше константа равновесия. При меньших значениях константы насыщение и даже область умеренной неидеальности могут не реализоваться.

Рассмотрим теперь влияние высаливателей на форму изотермы экстракции. Как следует из уравнения (33), введение высаливателей приводит к возрастанию концентрации анионов, т. е. к повышению активности в водной фазе и увеличивает переход экстрагируемого вещества в органическую фазу.

Наиболее существенно присутствие высаливателя изменяет начальный участок кривой. Из уравнения (33) следует, что при  $x \ll 1$ , когда  $x \ll x_{\text{выс}}$

$$y = Kx(zx_{\text{выс}})^{-\nu} \frac{\gamma_{\pm}^{\nu}}{\gamma_{\text{орг}}} D = K(zx_{\text{выс}})^{-\nu} \frac{\gamma_{\pm}^{\nu}}{\gamma_{\text{орг}}}, \quad (38)$$

т. е. начальный участок изотермы становится линейным, коэффициент распределения при малых концентрациях вещества уже не стремится к нулю, а имеет конечное значение (тем более высокое, чем больше содержание высаливателя  $x_{\text{выс}}$ ). Из уравнения (38) следует также, что коэффициент распределения микроколичеств элемента не зависит от его концентрации.

При равновесии электролит – электролит константу равновесия можно предсказать, если известны свободная энергия сольватации ионов в обоих растворах. В грубом приближении можно использовать формулу Бернала-Фаулера (24), заменяя  $R$  радиусом сольватированного иона, полагая  $p_z = 1$  и пренебрегая изменением энергии дезориентации  $u_{\text{и}}$ . Полагая, что одна из фаз – водная, находим

$$\begin{aligned} RT \ln K &= \frac{z^2 e^2 N}{2} \left( \frac{1}{\epsilon_{H_2O} \bar{r}_{\text{водн}}} - \frac{1}{\epsilon \bar{r}} \right) + zeN \left( \frac{\mu n}{\bar{r}^2} - \frac{\mu_{H_2O} n_{H_2O}}{\bar{r}_{\text{водн}}^2} \right) \\ &= \Delta E_{\text{д}} + \Delta E_{\text{пс}}, \end{aligned} \quad (39)$$

где  $\bar{r}_{\text{водн}}$  и  $\bar{r}$  – радиус сольватированного иона в водной фазе и растворителе;  $n_{H_2O}$  и  $n$  – соответствующие сольватные числа.

В данном приближении константа равновесия определяется двумя членами; энергией переноса заряда из одного диэлектрика в другой  $\Delta E_{\text{д}}$  и энергией перестройки сольватной оболочки (пересольватации)  $\Delta E_{\text{пс}}$ . Поскольку диэлектрическая проницаемость воды выше, чем у большинства органических растворителей, то первый член, как правило, отрицателен, и при равенстве взаимодействий ионов с водой и экстрагентом, когда  $\Delta E_{\text{пс}} = 0$ , констан-

та равновесия будет много меньше единицы. Например, при экстракции HCl изоамиловым спиртом  $K \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ .

Из соотношения (34) видно также, что значение константы равновесия (и экстрагируемость) можно повысить использованием растворителей, более энергично взаимодействующих с извлекаемым веществом, например, за счет более высокого дипольного момента, увеличения сольватного числа и т. д. (если взаимодействие не только ион-дипольное, то к  $\Delta E_{\text{пс}}$  добавляется соответствующая энергия взаимодействия). Увеличивается константа равновесия и при экстракции соединения совместно с  $n'$  молекулами воды, когда энергия, необходимая для перестройки оболочки, уменьшается на

$$\delta E_{\text{пс}} = n'zeN\mu_{\text{H}_2\text{O}}/r_{\text{водн}}^{-2}.$$

Для количественных расчетов соотношение (34) пока мало пригодно, так как энергия гидратации известна с точностью до нескольких килокалорий на моль, а неточности, например, около 3 ккал/моль соответствует ошибка в определении  $K$  на два порядка. При равновесии электролит – неэлектролит, когда

$$K = \frac{\gamma(0)_{\pm\text{водн}}^{\text{v}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}},$$

можно сделать следующие выводы. В тех немногих случаях, когда удастся рассчитать  $\gamma_{\pm}(0)$ , например, для HCl и HNO<sub>3</sub>, оказывается, что значения  $\gamma_{\pm}(0)$  очень малы, например,  $\gamma_{\pm}(0)_{\text{HCl}}^2 \approx 10^{-6}$ ,  $\gamma_{\pm}(0)_{\text{HNO}_3}^2 \approx 10^{-2}$  (растворы электролитов характеризуются очень сильной отрицательной неидеальностью). Если в органической фазе неидеальность будет обусловлена вандерваальсовскими силами, то  $\gamma(0)_{\text{орг}}$  будет порядка единицы и константа равновесия  $K = \gamma_{\pm}(0)_{\text{водн}}^{\text{v}}/\gamma(0)_{\text{орг}}$  будет порядка  $\gamma_{\pm}(0)^2$ , т. е. очень мала (что и имеет место при экстракции значительного числа соединений). Получить высокие константы равновесия можно лишь, если значение  $\gamma(0)_{\text{орг}}$  очень мало, т. е. при сильной отрицательной неидеальности в органической фазе. Если хотя бы получить  $\gamma(0)_{\text{орг}} \sim 10^{-5}$ , то поскольку  $\gamma(0)_{\text{орг}} \approx e^{-|A|/RT}$ , необходима

энергия взаимодействия  $|A| = 2,3 \cdot 5RT = 6$  ккал/моль, т. е. водородная связь. Подобные значения энергии связи характерны для эффективных экстрагентов. За счет изменения характера связи константы равновесия при использовании различных растворителей меняются иногда на пять-шесть порядков (табл. 11).

Таблица 11. Константы равновесия при экстракции уранилнитрата различными растворителями

Растворитель	Константа распределения	$RT \ln \frac{K}{K_{ДБЭ}}$ , ккал/моль
Дибутиловый эфир (ДБЭ)	0,0006	0
Диизопропиловый эфир	0,003	0,90
Изоамилацетат	0,015	2,00
Диэтиловый эфир	0,115	3,05
Метилизобутилкетон	0,19	3,40
Циклогексанон	7,4	5,50
Трибутилфосфат	40	6,60

Не меньший интерес представляет и изменение константы равновесия при использовании одного и того же экстрагента, в зависимости от индивидуальности извлекаемого вещества. Например, при экстракции ТБФ константа равновесия имеет следующие значения

Извлекаемое вещество	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Th(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
Константа равновесия	0,02	0,2	40	100	2000

Как видно,  $K$  изменяется на пять порядков, что говорит о существенном различии энергии и характера взаимодействия веществ как с растворителем, так и с водой.

В случае равновесий неэлектролит – неэлектролит компоненты недиссоциированы в обеих фазах, и изотерма экстракции определяется уравнением.

$$D = \frac{y}{x} = \frac{\gamma_{\text{водн}}}{\gamma_{\text{орг}}} = \frac{\gamma(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}} \frac{\dot{\gamma}_{\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\text{орг}}} = K \frac{\dot{\gamma}_{\text{водн}}}{\dot{\gamma}_{\text{орг}}} \quad (40)$$

Для регулярных растворов, для которых по уравнению (18)

$$RT \ln \gamma = A(1-x)^2$$

$$\ln D = \frac{A_{01}(1-x)^2 A_{02}(1-y)^2}{RT}, \quad (41)$$

где  $x$  и  $y$  – мольные доли компонента в водной и органической фазах,  $A_{01}$  и  $A_{02}$  – константы взаимодействия распределяемого вещества с первым и вторым растворителем.

Из уравнения (41) следует, что коэффициент распределения в общем случае должен зависеть от концентрации. Если последняя очень мала ( $x \ll 1$ ), то коэффициент распределения равен константе равновесия

$$D(0) = K = \frac{\gamma(0)_{\text{водн}}}{\gamma(0)_{\text{орг}}} = e^{\frac{(A_{02}-A_{01})}{RT}}; \quad (42)$$

причем коэффициент распределения тем больше отличается от единицы, чем больше разность  $A_{02} - A_{01}$ , т. е. разница во взаимодействии между экстрагируемым веществом и обоими растворителями. Уместно отметить, что соотношение (42) справедливо не только для регулярных, но и для любых растворов неэлектролитов. Как видно из написанных уравнений, если раствор в обеих фазах идеальный, то  $A_{01} = A_{02} = 0$ ;  $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$  и коэффициент распределения, выраженный через мольные доли, равен не просто константе, а единице. Если же коэффициент распределения  $D(0)$  не равен единице, то раствор неидеальный, а следовательно,  $D$  будет зависеть от концентрации (тем сильнее, чем больше отличие  $D(0)$  от единицы). Если оба раствора идеальны,  $A_{01} = A_{02} = 0$ , то молекулы обоих растворителей мало отличаются от молекул распределяемого вещества, а следовательно, и друг от друга. В подобном случае константа взаимодействия растворителей  $A_{12}$  также должна быть близка к нулю и обе жидкости будут неограниченно смешиваться (условие расслоения  $A_{12} > 2RT$ ). Равновесие можно осуществить только через газовую фазу, т. е. экстракционные равновесия в обычном смысле слова практически неосуществимы.

Возможны, однако, квазиидеальные растворы, когда константы взаимодействия отличаются от нуля, но равны между собой,  $A_{01} = A_{02}$ , т. е. мера

неидеальности в обеих фазах одинакова. Подобный случай возможен при специальном подборе распределяемого компонента, когда его свойства промежуточны по отношению к обоим фазам.

Используя для констант выражение (19), находят коэффициент распределения

$$\ln D(0) = \frac{2V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2) \left( \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} - \delta_0 \right). \quad (43)$$

Если параметр растворимости распределяемого компонента  $\delta_0$  равен полусумме параметров для обоих экстрагентов, т. е.

$$\delta_0 = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2}, \quad (44)$$

то коэффициент распределения, как и для идеального раствора, будет равен единице.

#### *Классификация по состоянию извлеченного вещества в органической фазе.*

Для аналитической химии важна классификация, в основу которой положено состояние извлеченных соединений в органической фазе. Впервые эта классификация предложена Р. М. Даймондом и Д. Г. Таком, затем дополнена, расширена Ю. А. Золотовым и Н. М. Кузьминым.

Таблица 12. Типы и группы экстрагирующихся соединений

Основные типы соединений в органической фазе	Группы соединений
Неионизованные соединения	Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью
	Внутрикомплексные соединения (ВКС)
	Координационно-сольватированные нейтральные разнолигандные комплексы
Ионные ассоциаты	Координационно-несольватированные соли
	Сильные минеральные и органические кислоты
	Комплексные металлсодержащие кислоты
	Гетерополисоединения
	Разные соединения

В современном варианте классификации находящиеся в органической фазе соединения подразделяются на неионизованные и ионные ассоциаты. В свою очередь существует и определенная градация внутри каждого типа (табл. 12).

*Координационно-несольватированные нейтральные соединения.* К координационно-несольватированным нейтральным соединениям относят галогены ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ); хлориды ( $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{GeCl}_4$ ); бромиды ( $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{GeBr}_4$ ); йодиды ( $\text{HgI}_2$ ,  $\text{AsI}_3$ ,  $\text{SbI}_3$ ,  $\text{SnI}_4$ ); оксиды ( $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ). Это соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются. Физическое распределение не сопровождается протеканием химических реакций, поэтому хорошо описывается законом распределения. В таких системах константа распределения во всем интервале концентраций должна быть близкой к величине отношения растворимостей распределяющегося вещества в обеих фазах в условиях насыщения. Органический растворитель и вода частично смешиваются, поэтому следует учитывать растворимость в фазах, насыщенных относительно друг друга. Эта поправка должна стать существенной для пары растворителей со значительной взаимной растворимостью. Основной причиной экстракции ковалентного соединения в органическую фазу и основным фактором, определяющим численную величину константы распределения, является различие в растворимости.

Нейтральные соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензол, тетрахлорид углерода) – избирательно. Концентрационные (по кислотности и концентрации галогенид-ионов) области существования молекулярных галогенидов металлов заметно различаются, поэтому представляется возможным проводить разнообразные разделения, что широко используется на практике для очистки галогенидов германия и мышьяка, в радиохимии и в гибридных методах контроля природных и технологических материалов. Вид кривой распределения коорди-



национно-несольватированных соединений в зависимости от концентрации кислоты, например, хлороводородной, определяется природой соединений и их способностью образовывать катионные или анионные комплексы с анионом этой кислоты.

Так, образование комплексов  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{GeCl}_4$  проходит ступенчато через ряд промежуточных катионных комплексов. В сильнокислой среде образуются координационно-насыщенные комплексы  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{GeCl}_4$  и после достижения определенной концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе значения коэффициентов распределения элементов становятся постоянными. Для ионов ртути (II) с ростом концентрации  $\text{HCl}$  характерно образование сначала катионного  $\text{HgCl}^+$  и нейтрального  $\text{HgCl}_2$  комплексов, а затем анионных комплексов  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , поэтому кривая распределения ртути (II) характеризуется максимумом. Добавление другого, растворимого в водной фазе вещества может различным образом влиять на распределение. Так, при добавлении к водному раствору йода йодида калия образуется  $\text{I}_3^-$ . От степени связывания йода в  $\text{I}_3^-$  зависит коэффициент распределения

$$\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-,$$

$$D = \frac{[\text{I}_2]_0}{[\text{I}_2] + [\text{I}_3^-]}.$$

Коэффициент распределения может изменяться и за счет химических реакций в органической фазе, например, при экстракции алифатических кислот бензолом, которые фактически не диссоциированы в водных растворах при умеренных концентрациях. Алифатические кислоты в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью существуют в виде димеров, концентрация которых сказывается на величине  $D$ .

$$2\text{A}_{(o)} \rightleftharpoons \text{A}_{2(o)},$$

$$K_{\text{дим}} = \frac{(\text{A}_2)_o}{(\text{A})_o^2},$$

$$D = P + 2K_{\text{дим}}P(\text{A})_o.$$

*Внутрикомплексные соединения (ВКС).* 8-Гидроксихинолины, диэтилдитиокарбаминаты, дитизонаты, β-дикетонаты и другие ВКС принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т. е. хелатам. Однако образование ВКС всегда связано с вытеснением, по крайней мере, одного иона водорода. Наиболее распространенные растворители для извлечения координационно-насыщенных ВКС – хлороформ и тетрахлорид углерода.

Если все полярные группы хелатообразующего реагента связаны с катионом металла, так что молекула имеет по существу углеводородоподобную поверхность, то эта молекула будет почти нерастворимой в воде и растворимой в неполярных органических растворителях. С другой стороны, если образующаяся молекула ВКС имеет незащищенные полярные группы, то она будет более растворимой в воде и менее растворимой в таких растворителях, как  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Однако ее растворимость в эфирах, кетонах и других растворителях, имеющих полярные группы, может быть высокой в результате специфического взаимодействия этих групп в молекулах комплекса и растворителя, так же как при экстракции простых молекул.

На экстракцию ВКС, безусловно, оказывает влияние распределение хелатообразующих реагентов, которые в большинстве случаев являются слабыми кислотами. В связи с этим представляют интерес данные о распределении самих реагентов.

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{HA} \rightleftharpoons \text{HA}_o \quad P_{\text{HA}} = \frac{(\text{HA})_o}{(\text{HA})}$$

$$D = \frac{(\text{HA})_o}{\text{HA} + \text{A}^-} = \frac{\frac{(\text{HA})_o}{\text{HA}}}{\frac{\text{HA}}{\text{HA}} + \frac{\text{A}^-}{\text{HA}}} = \frac{P_{\text{HA}}}{1 + \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]}}$$

$$\lg D = \lg P_{\text{HA}} - \lg \left( 1 + \frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} \right)$$

при  $\frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} \gg 1$   $\frac{\text{A}^-}{\text{HA}} \gg 1$  и

$$\lg D = \lg P_{\text{HA}} + \lg[\text{H}^+] - \lg K_{\text{HA}} \quad \lg D = K' + pK_{\text{HA}} - \text{pH}$$

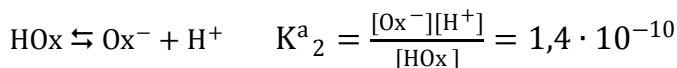
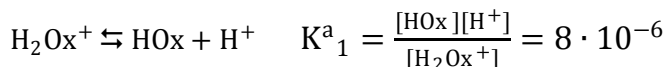
при  $\frac{K_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} \ll 1$   $\frac{A^-}{\text{HA}} \ll 1$  и

$$\lg D = \lg P_{\text{HA}} = K',$$

т. е.  $\lg D$  зависит от pH среды. В щелочных средах  $D$  невелик, но при увеличении кислотности среды увеличивается и приобретает постоянное значение, когда слабая кислота находится практически в молекулярной форме, тогда  $D = P_{\text{HA}}$ . Подобное экстракционное поведение наблюдали экспериментально для ряда слабых кислот, например, для фенолов, дитизона, ацетилацетона, купферона, салициловой, коричной и др. кислот.

Аналогично поведение и слабых оснований, таких как амины.

Амфотерная молекула должна вести себя при экстракции и как кислота, и как основание. Коэффициент распределения такого соединения проходит через максимум при каком-то значении pH и затем уменьшается при росте или уменьшении последнего. Такое поведение экспериментально наблюдали для 8-гидроксихинолина, распределяющегося между водой и хлороформом.



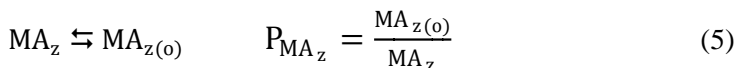
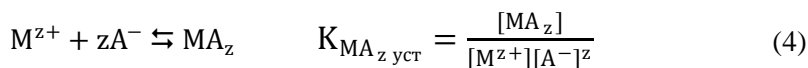
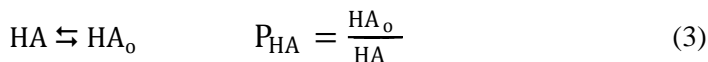
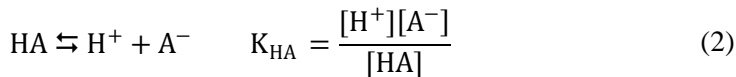
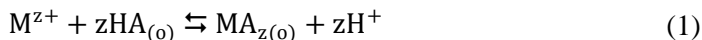
$$D = \frac{[\text{HOx}]_\text{о}}{[\text{H}_2\text{Ox}^+]_\text{в} + [\text{HOx}]_\text{в} + [\text{Ox}^-]_\text{в}}$$

$$D = \frac{P}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}}$$

pH	0	1	2	3	4	7	9	10	11	12	13	14
D	0,006	0,059	0,590	5,9	59	720	720	500	50	5,0	0,50	0,053

Кривая экстракции 8-гидроксихинолина при постоянных температуре и ионной силе зависит только от рН и не зависит от концентрации реагента.

Рассмотрим уравнение экстракции нейтрального хелата  $MA_z$ .



$$D = \frac{MA_{z(o)}}{M^{z+}} = \frac{P_{MA_z} MA_z K_{MA_z} [A^-]^z}{MA_z} = \frac{P_{MA_z} K_{MA_z} (K_{HA} HA)^z}{[H^+]^z} \quad (6)$$

$$= \frac{P_{MA_z} K_{MA_z} K_{HA}^z [HA]_o^z}{P_{HA}^z [H^+]^z}$$

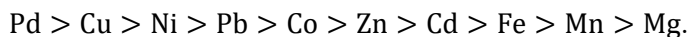
$$D = K' \frac{[HA]_o^z}{[H^+]^z} \quad (7)$$

Зависимость  $\lg D$  от рН при постоянной  $(HA)_o$  или от  $\lg(HA)_o$  при постоянном рН должна выражаться прямой линией с наклоном  $z$ . Наиболее просто проверить это выражение, если использовать индикаторные количества радиоактивных изотопов, т. к. в комплекс связывается пренебрежимо малая часть реагента, так что  $(HA)_o$  не зависит от концентрации металла и степени экстракции. Анализ этих прямых позволяет сделать заключение о характере соединения металла в водной фазе и составе комплекса в органической фазе.

В определяющее  $D$  уравнение входит произведение  $K_{MA_z} K_{HA}^z$ , т. е.  $D$  зависит от константы ассоциации комплекса металла и константы диссоциации реагента.

Для данного хелатообразующего реагента величина  $K_{MA_n}$  обычно повышается с повышением заряда и уменьшением размера иона.

Катионы металлов одинакового заряда и координационного типа обычно ведут себя при экстракции примерно одинаково независимо от природы растворителя и хелатообразующего реагента. Экстракция мало зависит от растворителя. Это объясняется тем, что, если гидратная оболочка разрушена, периферийные части объемистых хелатных комплексов любого такого металла мало отличаются друг от друга, поэтому такие комплексы имеют подобные экстракционные характеристики. В этом случае экстракция зависит только от процесса комплексообразования, т. е. от  $K_{MA_z}$ . Установлено, что этим константы располагаются в последовательности, которая при условии пренебрежения стерическими факторами обычно не зависит от природы хелатообразующего реагента. Некоторые двухвалентные ионы металлов по способности к комплексообразованию располагаются в следующий ряд



Однако стерические факторы могут нарушить такое соответствие, потому что объемистые заместители вблизи координирующихся групп реагента будут мешать взаимодействию с небольшими катионами металлов, особенно если в комплексообразовании принимают участие несколько анионов. Алюминий (III) не образует осадка с 2-метил-8-гидроксихинолином, но осаждается 8-гидроксихинолином. Когда изменяется хелатообразующий реагент, а ион металла остается тем же,  $K_{MA_z}$  обычно увеличивается с уменьшением  $K_{HA}$  ( $\lg K_{MA_z}$  снижается с уменьшением  $pK_{HA}$ ). Заранее трудно предсказать изменение  $K_{MA_z} K_{HA}^Z$  с изменением реагента. Наблюдаются три случая влияния на D.

1. Усиление кислотных свойств реагента (увеличение диссоциации реагента) приводит, несмотря на уменьшение ассоциации комплекса металла, к увеличению D (реагент, проявляющий более сильные кислотные свойства, образует менее устойчивые комплексы с ионами металлов, но, тем не менее, обуславливает более высокие значения D).

2. Усиление кислотных свойств реагента практически не приводит к изменению  $D$ .
3. Иногда переход к реагенту более кислотного характера ведет к уменьшению экстракции. Это происходит, когда очень сильно отличаются константы устойчивости комплексов с данным ионом металла.

Отсюда можно сделать вывод, что ни одна из рассматриваемых констант не является заведомо определяющей в смысле влияния на  $D$ .

Уравнение

$$D = \frac{P_{MA_z} K_{MA_z} K_{HA}^z (HA_0)^z}{P_{HA}^z [H^+]^z}$$

показывает, что величина  $D$  для данного металла зависит также от отношения  $\frac{P_{MA_z}}{P_{HA}^z}$ . Любые изменения природы хелатообразующего реагента или природы органического растворителя обычно симбатно изменяют обе константы, но изменения величины  $P_{MA_z}$  обычно меньше, чем изменения  $P_{HA}^n$ . Изменение реагента или растворителя, приводящее при прочих равных условиях к более высокому значению  $P_{HA}$ , будет также приводить к более высокому значению  $P_{MA_z}$ , но (обычно) к более низким значениям  $D$ . Например, дитизон имеет большую  $P_{HA}$  при экстракции  $CHCl_3$ , чем  $CCl_4$ , так же как и дитизонат цинка, но при данном отношении  $\frac{(HA)_0^2}{(H)^2}$  цинк более полно извлекается  $CCl_4$ . Однако это не абсолютное правило.

При выводе уравнения предлагалось, что в водной фазе существует только  $M^{z+}$ . Но в более общем случае образование нейтрального хелата идет ступенчато, через низшие катионные комплексы при малой концентрации хелатообразующего реагента и может продолжаться до образования анионных комплексов при высокой концентрации реагента. Иногда металл в водной фазе гидролизуются или полимеризуются. При всех этих осложнениях уравнения приобретают более сложный вид.

При экстракции хелатов иногда происходит комплексообразование или координация с реагентом. Показано, что при экстракции  $UO_2^{2+}$  раствором

ацетилацетона НА в хлороформ экстрагируются  $\text{UO}_2\text{A}_2 \cdot \text{HA}$  и  $\text{UO}_2\text{A}_2$ . Первое соединение, вероятно, содержит одну молекулу гидратной воды, а второе – две. В результате  $\text{UO}_2^{2+}$  имеет обычное в кислородных соединениях координационное число шесть. Гидратная вода препятствует хорошей экстракции с применением неосновных растворителей, потому что обычная энергия координации этой молекулы воды с другими молекулами воды при экстракции теряется. Замена молекул воды ацетилацетоном создает первую координационную сферу иона  $\text{UO}_2^{2+}$ , одновременно превращая комплекс в объемистый и более углеводородоподобный и, следовательно, в менее гидрофильный. Эта сторона экстракции, учитывающая координацию экстрагирующегося соединения растворителем, характерна для хелатов, в которых координационное число металла больше удвоенного заряда. Ионы щелочноземельных металлов имеют координационное число 6 и потому они, хотя и образуют гидроксиднолинаты в водном растворе, сохраняют две молекулы воды в первой сольватной оболочке и не экстрагируются  $\text{CHCl}_3$ . Люк и Кэмпбел установили, что гидроксиднолинат Mg экстрагируется смесью бутилцеллозольва с  $\text{CHCl}_3$ . В этом случае кислородные атомы целлозольва, вероятно, замещают молекулы воды. Используя 1 моль/л раствор 8-гидроксиднолина ( $\text{HOx}$ ) в  $\text{CHCl}_3$ , Дюрсен обнаружил, что Sr экстрагируется в виде  $\text{Sr}(\text{Ox}_2)(\text{HOx})_2$ , причем молекулы реагента замещают две оставшиеся молекулы воды координационной сферы.

И наоборот, когда координационное число меньше удвоенного заряда, например,  $\text{Au}^{3+}$  имеет координационное число 4, а  $\text{Sn}^{4+}$  – 6, то образуются заряженные ВКС, которые экстрагируются в присутствии анионов партнеров, обычно ионов сильных минеральных кислот. Катион  $\text{Au}^{3+}$  образует с диэтилдитиокарбаминатом натрия однозарядный комплекс  $[\text{AuL}_2]^+$ , извлекающийся в присутствии перхлорат-, трихлорацетат-ионов.

При экстракции ВКС из растворов с высокими значениями pH часто сталкиваются с гидролизом и полимеризацией экстрагируемого элемента.

Для предотвращения этих процессов иногда вводят дополнительные комплексообразующие реагенты, что осложняет работу и ухудшает экстракцию. Экстракция из растворов с высокими рН нередко бывает также мало избирательной. В связи с этим существенное значение имеет стремление сдвинуть область экстракции ВКС в сторону относительно низких рН, например, ниже рН начала гидролиза.

Интервал рН оптимальной экстракции ВКС зависит от многих факторов. С точки зрения сформулированной выше задачи наибольший интерес представляет граница этого интервала, расположенная со стороны высоких значений рН. Для характеристики положения кривой экстракции в этой области рН удобно воспользоваться величиной рН 50%-ной экстракции ( $pH_{50}$ ), т. е. значением рН, при котором экстрагируется 50% элемента при условии, что объемы равновесных фаз равны (коэффициент распределения  $D = 1$ ,  $\lg D = 0$ ).

Из уравнения (1) экстракции ВКС следует, что концентрационная константа экстракции равна

$$K_{ex} = \frac{[MA_z]_o [H^+]^z}{[M^{z+}] [HA]_o^z}. \quad (8)$$

Коэффициент распределения металла можно записать в виде

$$D = \frac{[MA_z]_o}{[M^{z+}] + [M^{z-1}] \dots + [MA_{z-1}^+] + [MA_z]}. \quad (9)$$

Здесь допускается, что в водной фазе возможно ступенчатое комплексообразование и что экстрагируется лишь незаряженный комплекс  $MA_z$ . Если рассматривается область рН, где можно не считаться с образованием в водной фазе промежуточных комплексов  $MA_i$  ( $i < z$ ), и если пренебречь существованием в этой фазе комплекса  $MA_z$ , то отношение  $\frac{[MA_z]_o}{[M^{z+}]}$  можно считать равным коэффициенту распределения. Тогда уравнение (8) можно представить в виде



$$K_{\text{ex}} = D \frac{[H^+]^z}{[HA]_0^z} \quad (10)$$

или  $\lg K_{\text{ex}} = \lg D - zpH - z\lg[HA]_0,$  (11)

отсюда для  $pH_{50}$  ( $\lg D = 0$ )

$$pH_{50} = -\frac{1}{z} \lg K_{\text{ex}} - \lg[HA]_0. \quad (12)$$

Из уравнения (12) видно, что в данной экстракционной системе (элемент – реагент – растворитель)  $pH_{50}$  зависит от равновесной концентрации реагента в органической фазе. При увеличении концентрации реагента на порядок  $pH_{50}$  уменьшается на единицу.

Значение  $pH_{50}$  определяется также константой экстракции  $K_{\text{ex}}$ . В свою очередь константа экстракции зависит от констант, заданных уравнениями (2–5). Выразив в уравнении (8) все величины правой части через эти константы при помощи (2–5), получим, что

$$K_{\text{ex}} = \frac{K_{MA_z} P_{MA_z} K_{HA}^z}{P_{HA}^z}, \quad (13)$$

т. е.  $\lg K_{\text{ex}} = \lg K_{MA_z} + \lg P_{MA_z} - zpK_{HA} - z\lg P_{HA}$  (14)

или  $\lg K_{\text{ex}} = \lg(K_{MA_z} P_{MA_z}) - z\lg(P_{HA}/K_{HA}),$  (15)

подставив (15) в (12), получим наиболее общую зависимость  $pH_{50}$  от различных параметров системы при экстракции ВКС типа  $MA_z$

$$pH_{50} = pK_{HA} + \lg P_{HA} - \frac{1}{z} \lg K_{MA_z} - \frac{1}{z} \lg P_{MA_z} - \lg[HA]_0. \quad (16)$$

Для удобства примем, что концентрация реагента равна 1 М, тогда

$$pH_{50}^{1,0} = pK_{HA} + \lg P_{HA} - \frac{1}{z} \lg K_{MA_z} - \frac{1}{z} \lg P_{MA_z}. \quad (17)$$

Выражение (17) показывает, что для экстракции элемента из растворов с относительно низкими значениями  $pH$  необходимо, чтобы при прочих равных условиях:

- 1) реагент был как можно более сильной кислотой;
- 2) экстрагирующийся комплекс имел по возможности высокую устойчивость;
- 3) константа распределения реагента была как можно меньшей;

4) константа распределения экстрагирующегося ВКС – как можно большей.

*Координационно-сольватированные нейтральные комплексы.* К ним относятся хлориды:  $ML_xCl_z$  ( $M = Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Au(III)$  и другие); нитраты:  $ML_y(NO_3)_z$  ( $M = UO_2^{2+}, Zr(IV)$  и другие),  $L$  – нейтральный экстракционный реагент. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входят неорганический лиганд ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ) и экстракционный реагент, например,  $ScCl_3(ТБФ)_3$ ,  $Zr(NO_3)_4(ТБФ)_2$ ,  $UO_2(NO_3)_2(ТБФ)_2$ , ТБФ – трибутилфосфат;  $UO_2Br_2(ТБФО)_2$ , ТБФО – трибутилфосфиноксид;  $AuCl_3(ДЭС)$ , ДЭС – диэтилсульфид. Следовательно, при образовании и экстракции подобных комплексов необходимо присутствие экстракционных реагентов с электронодонорными атомами, например, атомами кислорода, азота или серы. К таким соединениям относятся нейтральные экстракционные реагенты. При подборе неорганического лиганда и экстрагента удобно руководствоваться принципом жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.

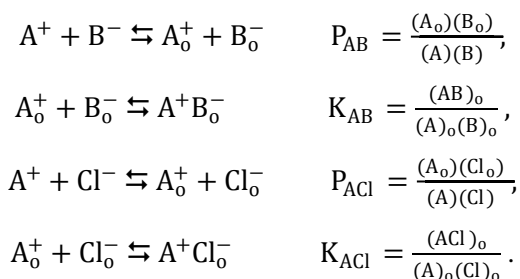
Для благоприятного сочетания неорганического лиганда и экстрагента важна разница в степени их жесткости или мягкости. При экстракции жестких катионов металлов очень жесткое основание фторид-ион практически не сочетается с жесткими кислородсодержащими экстрагентами; почти всегда ионы этих металлов экстрагируются в виде ионных ассоциатов  $[BH^+][MF_n^-]$ . Если разница в степени жесткости между лигандами небольшая ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  и ТБФ), то в зависимости от концентрации компонентов будут экстрагироваться смешаннолигандные комплексы или ионные ассоциаты.

*Координационно-несольватированные соли.* Это соединения крупных гидрофобных катионов органических оснований (аммониевых, карбониевых, фосфониевых, арсониевых, стибониевых) с крупными анионами типа  $ClO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $IO_4^-$ , которые не сольватированы или почти не сольватированы.

Такие крупные ионы, как  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^+$ , не имеют первичной гидратной оболочки, т. е. координационных связей с ближайшими молекулами воды. Кроме того, энергия вторичной ориентации и поляризации иона уменьшается с увеличением его размера. Большие размеры иона приводят к разрушению основанной на водородных связях структуры воды. Чем крупнее ион, тем больше размер нарушений и с тем большей вероятностью ион выталкивается в органическую фазу. За исключением гидроксилсодержащих растворителей, органические растворители не имеют структуры с водородными связями и силы притяжения между молекулами растворителя являются ван-дер-ваальсовыми силами того же порядка, как и силы притяжения между самим ионом и ближайшими молекулами растворителя. Энергия сольватации в органической фазе является, прежде всего, электростатической, поэтому она тем больше, чем выше диэлектрическая проницаемость растворителя. Таким образом, как правило, для этих систем, в отличие от систем с простыми молекулами, коэффициент распределения заметно изменяется от растворителя к растворителю.

Однозарядные ионы  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{IO}_4^-$  хорошо экстрагируются с такими же большими катионами  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^+$ . Эти соединения экстрагируются в виде ионов; они химически не реагируют с образованием нейтральной молекулы, хотя в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью они могут ассоциировать в ионные пары или более сложные агрегаты.

Для экстрагируемого иона  $\text{B}^-$  и содержащего крупный катион реагента можно написать ряд равновесий.



В органической фазе возможна и дальше идущая ассоциация ионов с образованием как заряженных, так и незаряженных ионных агрегатов. Рассмотрим только незаряженные квадруплеты.

$$2A_0^+ + 2B_0^- \rightleftharpoons A^+B^-A^+B_0^- \quad K_{A_2B_2} = \frac{(A_2B_2)_o}{(A)_o^2(B)_o^2}$$

$$2A_0^+ + B_0^- + Cl_0^- \rightleftharpoons A^+B^-A^+Cl_0^- \quad K_{A_2BCl} = \frac{(A_2BCl)_o}{(A)_o^2(B)_o(Cl)_o}$$

$$D = \frac{(B)_o + (AB)_o + (A_2B_2)_o + (A_2BCl)_o}{(B)}.$$

Для растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью, которые обычно используются в этих экстракционных системах, первый член числителя, характеризующий концентрацию диссоциированного  $B^-$  в растворителе, пренебрежимо мал и поэтому

$$D = K_{AB} P_{AB} (A) + K_{A_2B_2} P_{AB}^2 (A)^2 B + K_{A_2BCl} P_{AB} P_{ACl} (A)^2 Cl.$$

Если  $(B^-)$  мала, как это обычно бывает, то вторым членом можно пренебречь, а если и концентрация реагента в органической фазе не слишком велика, последний член также выпадает

$$D = K_{AB} P_{AB} (A) \quad \text{или} \quad D = \frac{K_{AB} P_{AB} (ACl)_o}{K_{ACl} P_{ACl} (Cl)}.$$

Эти выражения подобны простейшим выражениям для экстракции хелатов. В самом деле, хотя в органической фазе никаких молекулярных соединений нет, как и в случае хелатов, недиссоциированная ионная пара  $A^+B^-$  термодинамически ведет себя как молекула.

Для улучшения экстракции используются растворители с высокой диэлектрической проницаемостью, при этом ионные пары диссоциируют в органической фазе, особенно при низких концентрациях.

$$D = \frac{(B)_o}{(B)} = P_{AB} \frac{(A)}{(A)_o}.$$

Используя выражение электронейтральности для органической фазы, т. е.  $(A)_o = (B)_o + (Cl)_o$  можно получить уравнение

$$D = P_{AB} \left[ \frac{(A)}{P_{AB}(B) + P_{ACl}(Cl)} \right]^{1/2}.$$

Это уравнение показывает более сложную зависимость  $D$  от концентрации ионов по сравнению с тем случаем, когда экстрагируемое соединение представлено ионной парой. Вероятно, больше всего меняется природа экстракционного процесса, когда диссоциирующие ионные соединения присутствуют в обеих фазах, что предполагает возможность изменения коэффициента распределения экстрагируемого иона при изменении концентрации любой экстрагирующей в органическую фазу ионной формы.

Поставщиками крупных органических катионов могут быть соли аминов, замещенного иона аммония, например, метилтрибутиламмония, тетрафенилфосфония, тетрафениларсония, дифенилгуанидиния и бензтиурония; основные красители – трифенилметановые, антипириновые, ксантеновые.

Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа  $AuCl_4^-$ ,  $AuBr_4^-$ ,  $TlCl_4^-$ ,  $SbCl_6^-$ ,  $FeCl_4^-$ . Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфокислота и пикриновая кислота, тетрафенилборат  $(C_6H_5)_4B^-$ . Так, для извлечения ионов тяжелых щелочных металлов, особенно цезия, используют пикрат.

Экстракция таких ассоциатов увеличивается с увеличением размера входящих в их состав катиона и аниона, гидрофобности последних и с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

*Сильные минеральные и органические кислоты.* Имеют общую формулу  $H_nX$ , где  $n$  чаще всего 1, реже 2, очень редко 3, экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислой среде.

Экстракция кислот кислородсодержащими экстрагентами протекает по гидратно-сolvатному механизму. Гидратированный протон в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион, который, взаимодействуя с анионом кислоты, образует ассоциат  $[H_3O^+(H_2O)_p S_b]_n X$ .

Экстракция кислот осуществляется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловый эфир, метилбутилкетон, ТБФ, ТБФО) и аминами ( $\text{RNH}_2$ ,  $\text{R}_2\text{NH}$ ,  $\text{R}_3\text{N}$ ).

В воде ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  окружен в первом гидратном слое 3 молекулами воды, которые связаны с ним водородными связями, образуя симметричную структуру. В воде протон существует в виде различных гидратов от моногидрата  $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$  до декагидрата  $\text{H}^+ \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Аномально высокую подвижность протона связывают с протонным обменом между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и молекулами воды их окружения. Скорость обмена столь велика (среднее время пребывания  $\text{H}^+$  в одной молекуле воды  $1,3 \cdot 10^{-12}$ – $2,4 \cdot 10^{-13}$  с), что часть протонов в каждый данный момент считается находящийся вообще вне молекулы воды и для ее обозначения вводится термин «протонный газ». Протон не связан в ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  только в течение  $1/24$  общего времени существования в виде этого иона. Ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  имеет гидратное число 3 и может существовать лишь при реализации этого числа. Особая устойчивость тригидрата  $\text{H}_3\text{O}^+$  в водном растворе обусловлена его симметричной структурой (рис. 26).

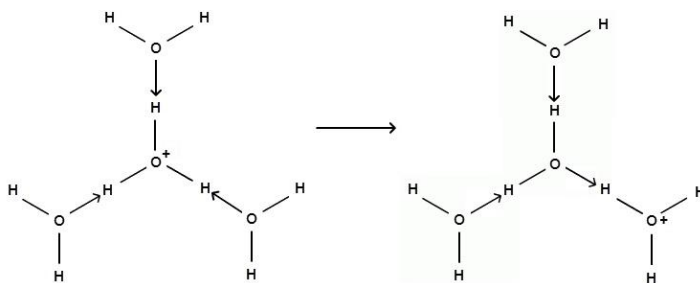


Рис. 26. Перенос заряда в комплексе  $\text{H}_9\text{O}_4^+$

Положительный заряд не распределен по поверхности иона, а сконцентрирован на 3 атомах водорода, что и обуславливает сильные водородные связи с тремя молекулами воды. Гидратированный комплекс такого рода подвергается дальнейшей сольватации либо новыми молекулами воды, либо основными органическими растворителями, причем кислород (или азот) мо-

лекулы растворителя связываются с молекулой воды первого слоя через один из водородов последней.

В гидратированном комплексе один из внутренних протонов может перемещаться на молекулу воды гидратного слоя (рис. 28). В этой структуре одна из молекул воды гидратного слоя временно становится центром положительного заряда. Водороды этой молекулы, несущие частичный положительный заряд, могут теперь давать с основным кислородом молекулы растворителя более прочные водородные связи, чем менее поляризованные молекулы воды в гидратной сфере, скажем, иона лития. Процесс переноса протона в гидратированном ионе гидроксония уникален среди катионов и, очевидно, не может иметь места для катионов щелочных металлов или других катионов; вместе с сильной гидратацией в первом слое он должен приводить к большей энергии сольватации в органической фазе для кислот, чем для солей того же самого аниона. Отсюда – лучшая экстракция кислот по сравнению с солями щелочных металлов.

Влияние сольватации в органической фазе иллюстрируется экстракцией и димеризацией низкомолекулярных алифатических кислот. В водных растворах (связанный) кислотный водород алифатической кислоты сольватирован по крайней мере одной молекулой воды. Большая часть молекулы, однако, представляет собой гидрофобную алкильную группу, которая стремится перевести молекулу в органическую фазу. В этом процессе исходная энергия гидратации протона кислоты должна быть компенсирована несколькими способами – либо путем димеризации, либо за счет сольватации органическим растворителем (в зависимости от природы последнего). В растворителях, не образующих водородных связей и имеющих низкую диэлектрическую проницаемость, кислоты существуют главным образом в виде димеров. При использовании основных растворителей способность взаимодействовать с кислотой за счет водородных связей вызывает диссоциацию димеров.

Показано, что при экстракции сильных кислот основными растворителями в органической фазе сохраняется конфигурация тетрагидрата  $H_9O_4^+$ . Для

$\text{HClO}_4$  в дибутилцеллозольве и диизопропилкетоне было найдено гидратное число 4. При экстракции  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  трибутилфосфатом полученные результаты указывают, что для этих кислот и для  $\text{HClO}_4$  на каждую молекулу кислоты в органической фазе приходится 4 молекулы воды. В этих условиях органический растворитель и вода должны соревноваться за координационные места иона  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ . Однако у слабых кислот положение менее определено (в органической фазе существуют как гидратированные, так и негидратированные комплексы кислот с растворителем). У слабых кислот можно ожидать гидратных чисел меньше единицы за счет одновременного образования соединений  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$  и  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$  в количествах, зависящих от основности и химической природы растворителя. Значения больше единицы можно объяснить сочетанием одного из этих соединений или обоих с гидратом  $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{H}(\text{H}_2\text{O})_4\text{NO}_3$ .

$\text{HNO}_3$  экстрагируется основными растворителями лучше, чем другие изучавшиеся минеральные кислоты. По сравнению с  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$   $\text{HNO}_3$  — кислота слабая, в чистом состоянии она заметно проявляет ковалентный характер.  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  слабо экстрагируются простыми эфирами и кетонами ( $D \approx 0,02$ ) для спиртов  $D$  на порядок выше, что является следствием сильной сольватирующей способности этих растворителей. ТБФ экстрагирует  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  примерно так же, как и высшие спирты.  $\text{HClO}_4$  экстрагируется эфирами и кетонами почти также как  $\text{HNO}_3$ .

$\text{H}_2\text{SO}_4$  не экстрагируется кетонами, простыми и сложными эфирами, но экстрагируется спиртами. Так же обстоит дело и в случае  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Для обеих этих кислот в водных растворах характерна сильная первичная гидратация; для  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (вернее  $\text{SO}_4^{2-}$ ) это связано с наличием двух оксигрупп и двух гидроксильных групп, которые могут очень сильно удерживать молекулы воды при помощи водородных связей. Экстракция спиртами, конечно, возможна, поскольку эти растворители могут сольватировать анион, однако для раствори-



телей, не содержащих гидроксила, соревнование складывается в пользу водной фазы.

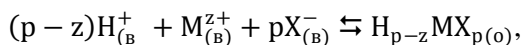
Таким образом, на экстракцию кислот влияет несколько факторов:

1. Сила кислоты. В соответствии с этим фактором изученные до настоящего времени одноосновные кислоты подразделяются на 2 группы: очень сильные кислоты  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$  и  $\text{HCl}$  и более слабые –  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  и  $\text{HNO}_3$ . Следует ожидать, что кислоты второй группы хорошо экстрагируются, т. к. они легче образуют нейтральную молекулу.
2. Размер молекулы. В пределах этих двух групп влияние размера молекул должно определять ряды:  $\text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$  и  $\text{CCl}_3\text{COOH} > \text{HNO}_3$ .
3. Сольватация. При использовании растворителей, не содержащих гидроксильных групп, анионы не могут сольватироваться в первой координационной сфере. Однако в водных растворах они могут сольватироваться. Гидратные числа равны 0,3 для  $\text{ClO}_4^-$ ; 0,9 для  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и 0 для  $\text{NO}_3^-$ . Это указывает на то, что галогениды будут связаны в водной фазе сильнее, чем перхлораты.

Экстракция кислот зависит от силы кислоты, размера и заряда ее аниона. По способности экстрагироваться кислородсодержащими органическими растворителями кислоты располагаются в следующей последовательности:  $\text{CCl}_3\text{COOH} > \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$ , причем двухосновные и более основные кислоты способны извлекаться только растворителями, имеющими гидроксильные группы.

*Комплексные кислоты.* С общей формулой  $\text{H}_{p-z}\text{MX}_p$ , где  $z$  – заряд иона металла, а  $p - z$  обычно равно 1 или 2, например,  $\text{HFeCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CdI}_4$ ,  $\text{HNbF}_6$ ,  $\text{HSbCl}_6$ . Для них характерны свойства простых сильных кислот, поэтому экстракция комплексных кислот, как и простых, осуществляется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами либо аминами. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичест-

вах, что позволяет переводить в органическую фазу как микроэлементы, так и матрицу. Экстракция описывается уравнением



откуда

$$K_{ex} = \frac{[H_{p-z}MX_p]_{(o)}}{[H^{+}]_{(B)}^{p-z} [M^{z+}]_{(B)} [X^{-}]_{(B)}^p} \text{ и } D = K_{ex} [H^{+}]_{(B)}^{p-z} [X^{-}]_{(B)}^p.$$

Для этих кислот – все свойства простых сильных кислот, но в этом случае картина осложняется тем, что экстрагируемый комплекс должен быть образован в результате реакции катиона металла с соответствующим числом галогенид-ионов. Поэтому необходимы большие количества галогеноводородной кислоты, которая одновременно экстрагируется в органическую фазу. Это приводит к особенностям экстракционного поведения металла, обусловленным влиянием ионов, общих для общих кислот (эффект «общего» иона). Одной из наиболее известных и наиболее изученных систем этого типа является система  $FeCl_3 - HCl - H_2O - (C_2H_5)_2O$ . В результате изучения спектров поглощения различных систем было установлено строение экстрагирующегося соединения. Спектр соединений железа не изменяется с изменением природы растворителя, это служит указанием на то, что растворитель непосредственно не координируется. Спектры комбинационного рассеяния показали, что металл окружен четырьмя атомами хлора, образующими тетраэдр, а это исключает непосредственное связывание растворителя с металлом. Отсутствие зависимости спектров поглощения от природы катиона, ассоциированного с анионом  $FeCl_4^{-}$  как в твердом состоянии, так и органической фазе, указывает на то, что  $HFeCl_4$  является сильной кислотой, полностью ионизованной в растворителе, хотя и не обязательно полностью диссоциированной.

Относительная высокая экстракция этих металлосодержащих ионов в значительной мере обусловлена тем, что они не имеют первичной гидратной оболочки в воде. Металл экранирован галогенами, а последние взаимодействуют с окружающей водой довольно слабо. Заряд иона обуславливает вторичную (электростатическую) сольватацию, которой благоприятствует высо-

кая диэлектрическая проницаемость воды, однако комплексный ион настолько велик, что последний эффект относительно мал по сравнению с эффектом для хлорид-иона. Это неприменимо к многозарядным анионам ( $\text{CoCl}_4^{2-}$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  в ничтожной степени экстрагируются эфиром).

Особые свойства водородного иона, который служит партнером для аниона, определяют его необычно сильную сольватацию основными органическими молекулами, обеспечивают очень хорошую экстракцию комплексных анионов основными органическими растворителями. Точно так же, как и для простых кислот, экстракция тем выше, чем больше основность растворителя и чем более стерически доступен донорный атом молекулы растворителя. Строго говоря, в данном случае происходит экстракция не металлосодержащих кислот, а их оксониевых солей.

$\text{Fe}^{3+}$  не экстрагируется из 6 М  $\text{HCl}$  в  $\text{CHCl}_3$ , но если в раствор добавить циклогексанола, то происходит его извлечение.

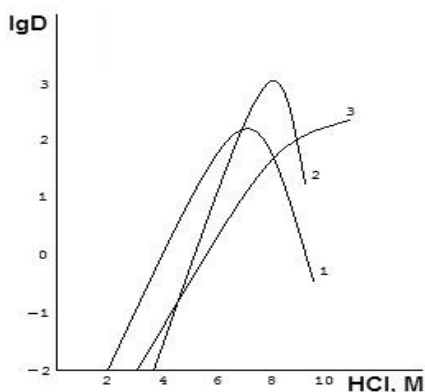
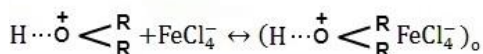
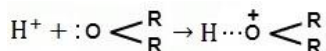


Рис. 27. Зависимость экстракции железа (III) эфирами от кислотности водной фазы. 1 – диэтиловый, 2 – диизопропиловый, 3 –  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый эфиры

Крутой подъем значений  $D$  (рис. 27) при экстракции диэтиловым эфиром с увеличением исходной концентрации  $\text{HCl}$  в водной фазе в значительной мере обусловлен возрастанием доли железа, переходящего в экстрагируемый комплекс  $\text{FeCl}_4^-$  с увеличением концентрации хлорид-иона. Частично подъем определяется уменьшением активности воды с повышением равновесной концентра-

ции HCl, поскольку уменьшение концентрации «свободной» воды делает более важной сольватацию органическими молекулами и, следовательно, приводит к большей экстракции всех соединений, а особенно тех, в состав которых входит сильно сольватированный ион водорода. Максимум на кривой и последующее падение D с ростом концентрации HCl в водной фазе нельзя объяснить образованием более высоко заряженных соединений железа, т. к. других комплексов, кроме  $\text{FeCl}_4^-$ , не существует.

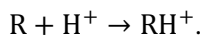
С увеличением исходной концентрации HCl в водной фазе все больше и больше эфира переходит в водную фазу. В концентрированных растворах HCl в водную фазу переходит настолько много эфира, что происходит заметное изменение объемов фаз и концентрация HCl в водной фазе уменьшается за счет разбавления. Действительно, равновесная концентрация HCl имеет максимум при  $\sim 7$  М исходной концентрации HCl в водной фазе, а затем уменьшается при более высоких исходных концентрациях кислоты.

При использовании диизопропилового эфира в фазе кислоты растворяется немного эфира и объемы фаз меняются меньше, в результате  $D_{\text{max}}$  кислоты оказывается при более высокой концентрации HCl так же, как и для комплексных металлосодержащих кислот.

Если использовать  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый эфир, то в водную фазу даже в концентрированной HCl переходит относительно мало растворителя, так что водная фаза почти не изменяет своего объема. В этом случае коэффициенты распределения HCl или комплексных кислот максимума не имеют.

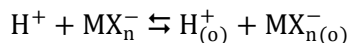
В зависимости от растворителя и природы металлосодержащей кислоты в органической фазе могут протекать разнообразные процессы, как то: диссоциация кислоты, ее ассоциация, образование ионных агрегатов (триплетов, квадруплетов). В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью наблюдается тенденция к ассоциации, в растворителях с более высокой диэлектрической проницаемостью ( $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловый эфир,  $\epsilon=21,2$ ) ионных ассоциатов практически нет. В таких растворителях диссоциируют даже

ионные пары. Кроме основных растворителей простые комплексные кислоты экстрагируют амины, принципиальной разницы в действии аминов и основных растворителей нет. Однако, в отличие от основных растворителей, при использовании аминов происходит перенос протона на реагент. Химическая реакция, выражаемая уравнением:



Протонированный катион реагента способен к самостоятельному существованию в растворе и в твердой фазе. За счет взаимодействия с амином и образования  $RH^+$  протон теряет сродство к воде и при экстракции аминами в органической фазе не обнаруживаются какие-либо определенные гидраты.

В ряде практически важных систем встает задача отделения больших количеств одного металла от микроколичеств другого, в этих условиях проявляется взаимное влияние элементов. Созэкстракция ухудшает разделение смесей, а подавление экстракции одного элемента другим, напротив, улучшает, поэтому необходимо знать условия появления указанных эффектов. Подавление экстракции элементов в хлоридных системах имеет место в том случае, если изучаемые металлы переходят в органическую фазу в виде комплексных металлхлоридных кислот, диссоциирующих в экстракте на ион водорода и комплексный анион. Чем больше концентрация металла в органической фазе (в виде комплексной металлокислоты), тем больше концентрация ионов водорода в экстракте и тем меньше наблюдаемый коэффициент распределения металл – микроэлемент. Действительно, уравнение экстракции диссоциирующей комплексной кислоты микроэлемента можно записать следующим образом:



$$K_{ex} = \frac{[H^+]_o \cdot [MX_n^-]_o}{[H^+] \cdot [MX_n^-]}.$$

Пусть  $\frac{[MX_n^-]_o}{[MX_n^-]}$  равно  $D$  микроэлемента, тогда  $D_{\text{микро}} = K_{ex} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]_o}$ .

Введение в систему другой хорошо экстрагирующейся сильной кислоты (макроэлемента) вызывает увеличение величины  $[H^+]_0$  и уменьшение коэффициента распределения микроэлемента. Таким образом, эффект общего иона (иона водорода) вызывает подавление экстракции комплексной кислоты микроэлемента комплексной кислотой макроэлемента или другой сильной кислотой. Установлено, что подавление экстракции больше для того микроэлемента, комплексная кислота которого в большей степени диссоциирована в органической фазе. Одной из причин уменьшения коэффициента распределения микроэлемента в присутствии экстрагирующегося макрокомпонента может быть уменьшение концентрации свободного экстрагента за счет связывания его микроэлементом. О том, что это не главная причина подавления экстракции, свидетельствуют данные об экстракции цинка смесями трибутилфосфата (ТБФ) в бензоле (рис. 28).

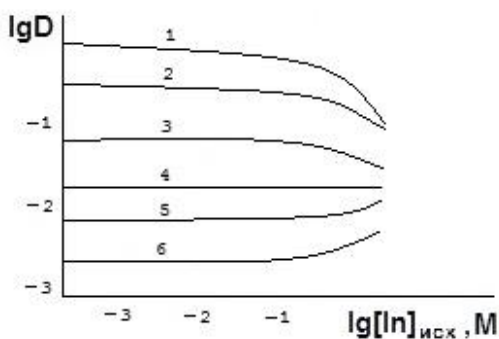


Рис. 28. Экстракция цинка смесями ТБФ в бензоле в зависимости от исходной концентрации индия.  $C_{HI} = 0,5$  М. Концентрация ТБФ, об. % : 1 – 75,0; 2 – 50,0; 3 – 25,0; 4 – 10,0; 5 – 5,0; 6 – 1,0

Степень подавления экстракции снижается с разбавлением ТБФ бензолом. При больших разбавлениях подавление исчезает вовсе и даже переходит в незначительную соэкстракцию. Если бы подавление экстракции микроэлемента было результатом уменьшения концентрации свободного экстрагента за счет связывания его микроэлементом, то наблюда-

лось бы еще большее подавление экстракции по мере уменьшения концентрации ТБФ (по мере разбавления).

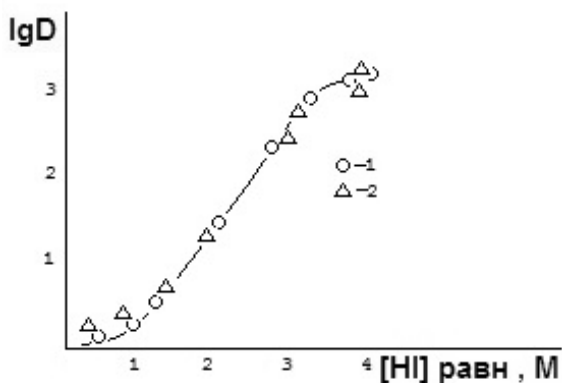


Рис. 29. Экстракция олова (IV) ТБФ в зависимости от равновесной концентрации йодоводородной кислоты. 1 – Sn; 2 – Sn + 2 M In

Данные по экстракции олова (IV) ТБФ в присутствии 2 M индия подтверждают это. Как видно из рис. 29, индий даже при столь высокой концентрации не оказывает влияние на экстракцию олова в виде молекулярного тетрайодида  $\text{SnI}_4$ .

Данный факт находится в соответствии с наблюдением о том, что большие количества железа (III) и галлия (III) не влияют на экстракцию скандия (III) ТБФ из растворов хлороводородной кислоты. Известно, что хлорид скандия извлекается в виде трисольвата  $\text{ScCl}_3 \cdot 3\text{ТБФ}$  (на извлечение микроэлементов, переходящих в органическую фазу в виде комплексных кислот, макроколичества железа и галлия сильно влияют).

Известно, что соэкстракция наблюдается при использовании простых эфиров с относительно низкой диэлектрической проницаемостью (диэтиловый, диизопропиловый эфиры). Причина соэкстракции – образование смешанных ионных ассоциатов в органической фазе, включающих макро- и микроэлемент. Простые эфиры, кроме высокополярного  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира, способствуют образованию ионных ассоциатов (тройников, квадруплетов). При совместной экстракции кадмия и индия диизопропиловым эфиром на кривых  $D_{\text{Cd}} = f(C_{\text{In}})$  имеется максимум. Его наличие объясняют

Если подавление экстракции находится в прямой зависимости от экстракции комплексных металлгалогенидных кислот макро- и микроэлементов и их диссоциации в экстракте, то подавления экстракции не должно быть при извлечении микроэлемента в форме нейтрального не диссоциирующего соеди-

дующим образом: при концентрации макроэлемента степень его агрегации, а соответственно, и возможность образования смешанных агрегатов, растут. Однако, при очень высокой концентрации  $\text{HInI}_4$  число ионных диполей в ассоциате может начать уменьшаться. Одной из причин этого является рост диэлектрической проницаемости раствора в результате растворения в нем  $\text{HInI}_4$ ; рост диэлектрической проницаемости приводит к разрушению агрегатов. Возможность образования смешанных ассоциатов, включающих  $\text{HInI}_4$  и  $\text{H}_2\text{CdI}_4(\text{HCdI}_3)$ , а следовательно, и соэкстракция кадмия при этом тоже уменьшается.

При совместной экстракции микроколичеств цинка и макроколичеств индия из растворов иодоводородной кислоты соэкстракция цинка наблюдается и при использовании высокополярного  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилового эфира. Если индий извлекается в виде сильной кислоты  $\text{HInI}_4$ , то цинк – частично в виде  $\text{ZnI}_2$ , частично в виде комплексных кислот. Увеличение исходной концентрации  $\text{HI}$  изменяет соотношения между экстрагируемыми формами микроэлемента. Доля комплексных кислот цинка растет с увеличением концентрации кислоты, поэтому при  $C_{\text{HI}} \geq 3,0 \text{ М}$  происходит подавление экстракции.

Соэкстракцию, наблюдаемую в области до  $3,0 \text{ М HI}$ , связывают с извлечением в органическую фазу соединений типа  $\text{ZnI}^+\text{InI}_4^-$  (экстрагирующихся наряду с  $\text{HInI}_4, \text{ZnI}_2, \text{HZnI}_3, \text{H}_2\text{ZnI}_4$ ). Образование ассоциатов типа  $\text{ZnI}^+\text{InI}_4^-$  должно увеличивать извлечение микроколичеств цинка в присутствии больших количеств индия, т. е. вызывать соэкстракцию. Возможность экстракции  $\text{ZnI}^+\text{InI}_4^-$  зависит от  $C_{\text{HI}}$ . С ростом концентрации кислоты доля  $\text{ZnI}^+$  уменьшается, поэтому степень соэкстракции, если она обусловлена извлечением  $\text{ZnI}^+\text{InI}_4^-$ , должна падать, что и наблюдается экспериментально. Если комплекс, действительно, может экстрагироваться, то его извлечение должно наблюдаться при замене  $\text{InI}_4^-$  на другой гидрофобный и достаточно крупный анион-партнер. При экстракции цинка из  $1\text{--}2 \text{ М}$  раствора  $\text{HI}$  в при-



сутствии 2 М перхлората натрия и трихлорацетата натрия коэффициенты распределения цинка в обоих случаях заметно увеличиваются (табл. 13).

Таблица 13. Экстракция цинка  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтиловым эфиром из растворов HI в присутствии  $\text{NaClO}_4$  и  $\text{CCl}_3\text{COONa}$

$\text{HI}_{\text{исх}}, M$	$D_{\text{Zn}} \cdot 10^3$		
	Без посторонних анионов	В присутствии 2 М $\text{NaClO}_4$	В присутствии 2 М $\text{CCl}_3\text{COONa}$
1,0	1,4	35,5	15,2
1,5	4,0	25,1	6,3
2,0	6,3	28,9	5,1

Гетерополисоединения типа фосформолибденовой или кремнемолибденовой гетерополикислоты выделены в отдельный класс извлекающихся соединений.

*Разные соединения*, в том числе заряженные хелаты и ВКС. Катионные хелаты и ВКС можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов. Так, индий(III) с 1-(2'-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) образует комплексы состава  $\text{InL}_2^+$  и  $\text{InL}^{2+}$ ; введение гидрофобных анионов, в частности, анионов кислотных красителей, нафталинсульфоната, тетрафенилбората обеспечивает экстракцию этих комплексов. Катионные комплексы железа (II) с 2,2'-дипиридилом или 1,10-фенантролином экстрагируются в присутствии трихлорацетата, перхлората. Экстрагировать комплексы ионов металлов с такими реагентами, как арсеназо I и арсеназо III, имеющих в своем составе группы  $-\text{SO}_3\text{H}$ , можно, добавляя в качестве противоионов тетрафениларсо-ний, тетрафенилфосфоний и другие гидрофобные катионы в виде их простых солей, например, хлоридов.

*Классификация по типу экстракционного реагента*. Среди экстракционных реагентов различают нейтральные (координационно-сольватирующие), кислотные (катионообменные), основные (анионообменные) и бинарные реагенты, переводящие в органическую фазу новые соеди-

нения, в основном комплексные. Эффективность экстракции зависит от устойчивости образующихся комплексных соединений. Среди фундаментальных факторов, влияющих на устойчивость комплексов, можно выделить природу центрального атома и донорных атомов лигандов, структуру лигандов и стерические факторы.

Катионы металлов по их способности к комплексообразованию можно разбить на определенные группы, для экстракции которых можно применять групповые реагенты.

Группа 1а – А-катионы. В эту группу входят катионы с электронной оболочкой инертного газа.

Li(I)	Be(II)	B(III)			
Na(I)	Mg(II)	Al(III)			
K(I)	Ca(II)	Sc(III)	Ti(IV)	V(V)	Cr(VI)
Rb(I)	Sr(II)	Y(III)	Zr(IV)	Nb(V)	Mo(VI)
Cs(I)	Ba(II)	La(III)	Hf(IV)	Ta(V)	W(VI)
			Th(IV)		U(VI)

Группа 1б. Лантаноиды и актиноиды, как известно, образуют отдельные группы элементов, для которых характерно заполнение f-оболочек, однако, это слабо влияет на устойчивость комплексов, особенно в случае лантаноидов. Лантаноиды и актиноиды, так же как и металлы группы 2б, можно рассматривать как элементы, имеющие от 1 до 13 электронов выше оболочки ближайшего инертного газа. Поведение лантаноидов и актиноидов существенно не отличается от катионов группы А.

Группа 2а – Б-катионы. К этой группе относятся катионы с 10 или 10+2 электронами на валентной оболочке, а также катионы с электронными оболочками  $Ni^{\pm 0}$ ,  $Pd^{\pm 0}$ ,  $Pt^{\pm 0}$ ,  $Zn^{\pm 0}$ ,  $Cd^{\pm 0}$ ,  $Hg^{\pm 0}$ .

Cu(I)	Zn(II)	Ga(III)	(Ge(IV))	(Ga(II))	(Ge(II))	As(III)	
Ag(I)	Cd(II)	In(III)	Sn(IV)	(In(I))	Sn(II)	Sb(III)	Se(IV)
Au(I)	Hg(II)	Tl(III)	(Pb(IV))	Tl(I)	Pb(II)	Bi(III)	Te(IV)

Группа 2б. Это катионы переходных металлов трех больших периодов, электронные оболочки которых, за исключением Hf(IV), содержат от 1 до 9

электронов выше структуры ближайшего инертного газа. Эти элементы могут образовывать катионы разных зарядов, ниже приведены заряды катионов только для первого члена каждого ряда с 1 электроном и для последнего с 9 электронами.

Ti <sup>3+</sup>	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu <sup>2+</sup>
(Zr <sup>3+</sup> )	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(Ag <sup>2+</sup> )
Hf <sup>3+</sup>	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	(Au <sup>2+</sup> )

Поведение этих катионов до некоторой степени напоминает поведение Б-катионов, но в целом элементы этих групп существенно различаются.

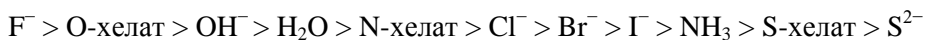
Согласно теории Льюиса, комплексообразование можно трактовать как один из видов кислотно-основных равновесий, в котором роль кислоты играет акцептор электронов (центральный ион), а роль основания – донор электронов (лиганд). В качестве важных характеристик кислот и оснований Льюиса, определяющих их взаимное сродство при реакциях комплексообразования, Пирсон ввел понятия мягкости и жесткости. При этом мягкость кислоты или основания Льюиса означает его склонность к образованию связей преимущественно ковалентного, а жесткость – преимущественно ионного характера.

Если рассматривать катионы металлов как кислоты Льюиса, которые взаимодействуют с комплексообразующими реагентами как с основаниями Льюиса, то катионы группы 1а (А-катионы) совпадают с жесткими, по Пирсону, кислотами и катионы группы 2а (Б-катионы) с мягкими, по Пирсону, кислотами. А-катионы с электронной оболочкой инертного газа можно рассматривать как «жесткие» недеформируемые шарики и, наоборот, легко поляризуемые Б-катионы – как «мягкие» и легко деформируемые шарики. Комплексы А-катионов в основном ионные, а комплексы Б-катионов более ковалентные. Ковалентность комплексов возрастает с увеличением размера катиона.

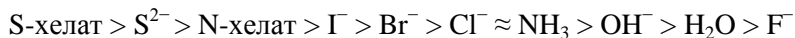
В связи с этим понятия «А-катионы» и «жесткие кислоты» и, соответственно, «Б-катионы» и «мягкие кислоты» не полностью совпадают, так как

А-катионы большого размера, например  $\text{Cs}^+$ , легко поляризуются и могут быть отнесены к «мягким кислотам». Лантаноиды, актиноиды и ряд катионов переходных металлов группы 2б ( $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Ir(III)}$ ) относят к «жестким кислотам». Промежуточное положение занимают двухзарядные катионы  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  и др.

А-катионы проявляют сродство к кислороду. Ценные хелатообразующие реагенты для А-катионов можно найти только среди таких реагентов, функционально-аналитические группы которых содержат по крайней мере один атом кислорода ( $>\text{C}=\text{O}$ ,  $\equiv\text{C}-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $>\text{NOH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$  и др.) и наоборот, в качестве маскирующих агентов для А-катионов можно использовать фторид-ион, полиокси- и поликарбоновые кислоты. По Пирсону, донорные атомы  $\text{F}$  и  $\text{O}$  относятся к «жестким основаниям». Лиганды располагаются в следующий эмпирический ряд по уменьшению устойчивости соответствующих комплексов с А-катионами:



Все Б-катионы также образуют комплексы с  $\text{H}_2\text{O}$  (акво-ионы) и  $\text{OH}^-$  (мало растворимые гидроксиды, а также растворимые гидроксикомплексы);  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{OH}^-$  следует считать неспецифическими общими лигандами. Вследствие этого Б-катионы образуют более или менее устойчивые хелаты с полиокси- и карбонильными соединениями, а также с поликарбоновыми кислотами. Отличие в поведении Б-катионов, по сравнению с А-катионами, состоит в том, что такие лиганды, как  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$  и ионы тяжелых галогенов, как правило, легко вытесняют лиганды  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ . Это тем более справедливо для хелатообразующих реагентов с донорными атомами  $\text{S}$  и  $\text{N}$ , Б-катионы обладают сродством к сере и азоту. В случае Б-катионов лиганды также можно расположить в ряд устойчивости их комплексов:

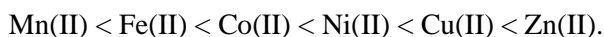


Устойчивость комплексов в целом возрастает с уменьшением электроотрицательности донорных атомов. Правило не лишено исключений.

Все ионы группы 2а (Б-катионы) обладают сродством к сере и образуют устойчивые хелаты с S-лигандами. Наоборот, сродство к N-лигандам и  $\text{CN}^-$ -иону значительно уменьшается при переходе слева направо по периоду и поведение элементов с оболочкой (10+2) по отношению к этим лигандам очень близко к поведению А-катионов.

У переходных металлов имеется большое разнообразие в степенях окисления. Многие ионы (Ti(III), V(III), Cr(III)) при окислении переходят в ионы, поведение которых типично для А-катионов (Ti(IV), V(V), Cr(VI)), другие при восстановлении – Cu(II) – образуют типичные Б-катионы – Cu(I). Если ограничиться определенной валентностью, то можно сформулировать правила. Ионы Mn(II) и Mn(III), а также Pt(IV), Au(III) образуют очень слабые фторидные комплексы, что соответствует поведению Б-катионов. Неоднозначным является отношение к  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ : Cr(III) и Fe(III) имеют большое сродство к кислороду, поэтому  $\text{NH}_3$  или  $\text{H}_2\text{S}$  осаждают гидроксиды этих металлов. За исключением Fe(II), Cr(III), Ti(III), Nb(V), Ta(V), все остальные катионы группы 2б образуют малорастворимые сульфиды и устойчивые хелаты с S-лигандами, особенно катионы металлов платиновой группы. Pt-металлы образуют особенно устойчивые комплексы с фосфинами и хелатообразующими Р-реагентами ( $\text{R}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PR}_2$ ).

Большинство катионов группы 2б образуют устойчивые цианидные комплексы (исключение Ti, Nb, Ta, Cr(III)). Для хелатов катионов  $\text{M}^{2+}$  установлен следующий ряд устойчивости (ряд Ирвинга-Вильямса):



Для жестких оснований Льюиса характерна высокая электроотрицательность, малая поляризуемость, малый размер донорных атомов (для мягких – наоборот). Из органических лигандов к жестким относятся те, которые в качестве донорных атомов содержат атомы кислорода, к промежуточным – атомы азота, к мягким – атомы серы и фосфора (III).

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), сформулированный Пирсоном, гласит, что наиболее устойчивые комплексы образуются

при взаимодействии кислот и оснований одинаковой (или близкой) степени жесткости: «жесткое – с жестким, мягкое – с мягким». Так, для ионов редкоземельных металлов наиболее устойчивы комплексы с O-содержащими лигандами, для Cu(II), Co(II), Ni(II) – с N-содержащими, а для Hg(II) и Pb(II) – с S-содержащими. Это не означает, что комплексы жестких кислот с мягкими основаниями (и наоборот) не могут быть устойчивыми. Например, для Hg(II) комплекс с 8-гидроксихинолином (O,N – содержащий лиганд) весьма устойчив, однако комплекс 8-тиоксином (S,N – содержащий лиганд) все же устойчивее.

Для комплексов, образованных жесткими катионами и однотипно построенными (т. е. различающимися только заместителями в периферийной части молекулы) лигандами, часто наблюдается хорошая корреляция между устойчивостью комплекса и основностью донорного атома. Для комплексов мягких катионов, а также в ряду разнородно построенных лигандов такие корреляции часто нарушаются. Например, Al(III) образует более устойчивые комплексы с менее основным фторид-ионом, а не с более основным цианид-ионом.

К нейтральным экстракционным реагентам относятся, прежде всего, O-содержащие соединения – эфиры, кетоны, спирты, которые используются в неразбавленном виде. Наиболее известны фосфорорганические соединения с фосфорильной группой  $\equiv P=O$ , содержащей донорный атом кислорода: фосфаты, например, три-*n*-бутилфосфат (ТБФ), фосфонаты, фосфинаты и фосфиноксиды. Фосфорорганические соединения, гидроксил-содержащие экстракционные реагенты являются монодентатными лигандами при координационной экстракции в отличие от бидентатных, чрезвычайно эффективных диоксидов алкилендифосфинов, например, тетрабутилэтилендифосфиноксида. К кислородсодержащим реагентам относятся и  $\alpha$ -алкилпиридин-N-оксиды. При координационной экстракции к N-содержащим реагентам следует отнести амины, играющие в этом случае роль нейтрального лиганда. Среди S-содержащих реагентов следует отметить сульфиды нефти, диалкил-, диарил-

сульфиды. Они обеспечивают селективное извлечение драгметаллов, особенно серебра, золота, палладия. Кроме сульфидов известны полисульфиды, чаще всего дисульфиды. Среди гетероциклических соединений к серасодержащим относятся тиофан, тиофен, бензотиофен. Среди избирательных экстрагентов ионов серебра следует выделить производные тиомочевины, например, N,N-дифенилтиомочевину. Продуктами окисления сульфидов являются сульфоксиды и сульфоны. В зависимости от природы центрального атома в процессе комплексообразования с сульфоксидом участвует либо атом серы, либо атом кислорода реагента. Интересными нейтральными реагентами являются полициклические полиэфиры или краун-эфиры (короны), имеющие по несколько атомов кислорода, азота, серы или их комбинации. С появлением краун-эфиров была решена проблема экстракции катионов щелочных металлов.

Кислотные реагенты обеспечивают экстракцию внутрикомплексных соединений (ВКС). Наиболее известные из них, являясь слабыми одноосновными кислотами, выступают в роли бидентатных лигандов в извлекаемых соединениях. Можно выделить несколько классов хелатообразующих реагентов:  $\beta$ -дикетоны (теноилтрифторацетон, ацетилацетон, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолон-5, дибензоилметан); оксимы (диметилглиоксим,  $\alpha$ -фурилдиоксим); производные гидроксилamina (аммонийная соль N-нитрозо-N-фенилгидроксилamina, N-бензоил-N-фенилгидроксилamin, бензгидроксаметовая кислота); производные карбаминовой кислоты (пирролидиндитиокарбаминам аммония, диэтилдитиокарбаминам натрия); ксантогенаты (этилксантогенат калия); дитизон, 8-гидроксихинолин; производные фосфорной кислоты (моноалкил-, диалкилфосфорные кислоты, например, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, фосфоновые и фосфиновые кислоты). В органическую фазу извлекаются соли высших карбоновых кислот (мыла), сульфокислот, нафтенных, версатых кислот.

Среди основных реагентов прежде всего надо указать на первичные, вторичные и третичные амины. Для реализации анионообменной экстракции

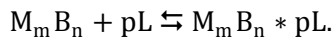
амины должны находиться в органической фазе в виде солей, например, хлоридов, нитратов. Для аниообменной экстракции используют соли ониевых (карбониевых, аммониевых, фосфониевых, арсониевых, стибониевых) оснований, например, хлориды, бромиды тетрабутиламмония, тетрафенилфосфония, тетрафениларсония. Среди других реагентов можно отметить соли дифенилгуанидина и его производных, соли бензтиурония. Для целей экстракции применяют гетероциклические основания, в частности, производные пиридина (2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин). Образуемые ими катионные комплексы извлекаются в присутствии анионов-партнеров – анионов сильных минеральных кислот. Среди гетероциклических оснований широкую известность в качестве аналитических реагентов получили производные пиразола и пиразолона.

**Классификация по механизму экстракции.** Согласно Л. М. Гиндину, при экстракции реализуются физическое распределение, координационный, катионообменный и анионообменный механизмы. А. И. Холькин, В. И. Кузьмин предлагают выделить и бинарную экстракцию. Процесс заключается в извлечении кислот, солей или гидроксидов металлов солями органических кислот и органических оснований (бинарными экстрагентами) с образованием в органической фазе двух экстрагируемых соединений. Для классификации экстракционных процессов целесообразно использовать 2 критерия: во-первых, тип химической реакции, описывающей процесс (реакция присоединения или обмена), во-вторых, критерий, отражающий особенность протекания химического процесса в двухфазной системе, – вид переноса вещества между фазами. Существуют 3 вида такого переноса: стехиометрический межфазный обмен катионов, стехиометрический межфазный обмен анионов и межфазный переход молекул, точнее, катионов и анионов, в стехиометрическом соотношении.

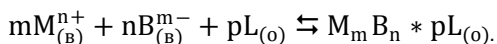
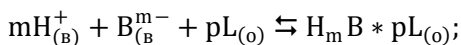
Исходя из выбранных критериев, экстракцию кислот или солей нейтральными экстрагентами (координационную экстракцию) можно опреде-



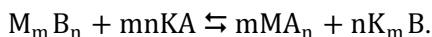
лить как химическую реакцию присоединения с межфазным молекулярным переносом. Для солей  $M_m B_n$  реакция записывается как



Для сильных электролитов (диссоциация в водной фазе) процессы экстракции кислот  $H_m B$  и солей  $M_m B_n$  имеют вид

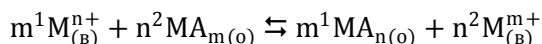
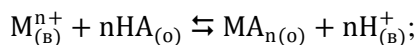


Остальные классы экстракционных процессов имеют в своей основе один и тот же тип химической реакции – ионный обмен:



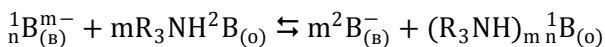
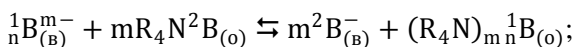
Однако отличаются друг от друга видом переноса вещества из фазы в фазу, который зависит от природы экстрагента и свойств экстрагируемых соединений.

Процесс катионообменной экстракции при использовании органических кислот  $HA$  или их минеральных солей  $MA_m$  записывается следующим образом:



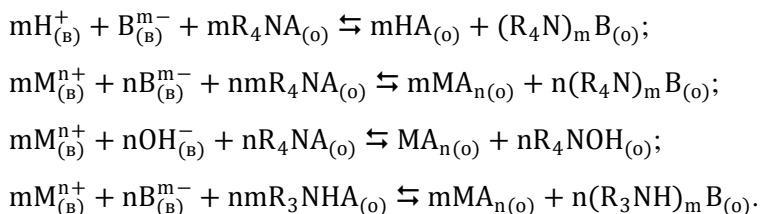
(анион минеральной соли  $B^{m-}$  в уравнениях опущен, поскольку он остается в водной фазе). Таким образом, процесс катионообменной экстракции можно определить как реакцию ионного обмена с межфазным обменом катионами.

При использовании солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) и солей третичных аминов процесс анионообменной экстракции записывается в виде



(противоион  $M^{n+}$  в этих реакциях, как и в предыдущем случае, не записан). Этот процесс определяется как реакция ионного обмена с межфазным анионным обменом.

Бинарная экстракция характеризуется тем же, что и катионообменная или анионообменная экстракция, типом химической реакции – ионным обменом, однако имеет особый характер распределения веществ в системе, когда оба продукта реакции переходят в органическую фазу. Процессы экстракции кислот, солей и гидроксидов металлов солями органических кислот и ЧАО или аминов можно записать в виде



Следует отметить, что использование органических солей аминов в качестве бинарных экстрагентов ограничено областью их существования (пока не происходит гидролиз) и осложнено возможной координацией свободного амина непосредственно к катиону металла экстрагируемой соли  $\text{MA}_n$ .

Процесс бинарной экстракции представляет собой, таким образом, ионообменную химическую реакцию с межфазным молекулярным переносом или с межфазным переносом катионов и анионов в стехиометрическом соотношении. Бинарная экстракция отличается от катионообменной и анионообменной видом переноса вещества из фазы в фазу (он является в то же время общим с экстракцией нейтральными экстрагентами), а от экстракции нейтральными экстрагентами – типом химической реакции.

При простом физическом распределении химическая форма вещества не изменяется. Так извлекаются некоторые простые ковалентные соединения:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{AsBr}_3$ ,  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ . По катионообменному механизму экстрагируются катионы металлов (аквакомплексы, аммиачные комплексы типа  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ). Экстрагент поставляет анионную часть извлекаемого соединения. По анионообменному механизму экстрагируются анионы ( $\text{ClO}_4^{-}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^{-}$ ) и ацидокомплексы  $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . Экстрагент «поставляет» катионную часть экстрагируемого соединения.

При координационной экстракции (по механизму внедрения) молекула экстракционного реагента (или ее фрагмент) координируется непосредственно у иона металла, являющегося центральным атомом комплексного соединения. Ион металла и экстракционный реагент находятся во внутренней сфере экстрагируемого комплекса. Примером может служить экстракция из нейтральных и слабокислых сред платиновых металлов свободными аминами. Хлорид платины (IV) экстрагируется три-*n*-октиламином в виде нейтрального разнолигандного комплекса –  $[\text{Pt}((\text{C}_6\text{H}_{17})_3\text{N})_2\text{Cl}_4]$ .

**Классификация по типу лучей экстракции.** Основываясь на методе физико-химического анализа, А. В. Николаев разработал своеобразный подход к описанию экстракционных процессов. Для этого наносится состав водной фазы в прямоугольных координатах. Каждая точка диаграммы отвечает определенному составу водной фазы, как показано на рис. 30. В поле насыщенных водных растворов наносятся значения коэффициентов распределения  $D$ , соответствующих данному составу водной фазы. Затем точки с одинаковыми значениями  $D$  соединяют

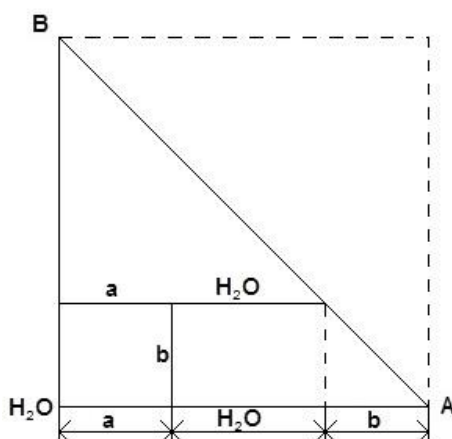


Рис. 30. Изображение состава водной фазы в прямоугольных координатах: А – распределяющееся вещество; В – высаливатель или кислота

ковыми значениями  $D$  соединяют изолиниями. Наличие изолиний коэффициентов распределения дает полную информацию о составе обеих равновесных фаз: водной и органической для любого возможного состава водной фазы.

А. В. Николаевым введено понятие луча экстракции, представляющего собой геометрическое место состава водных фаз, образующихся из данной водной фазы при последовательных экстракциях. Луч

экстракции дает информацию о направлении, в котором движется экстрак-

ционный процесс. Луч экстракции прямолинейный, если все время извлекается комплекс одинакового состава, и криволинейный, если состав экстрагируемого комплекса в ходе экстракции изменяется.

Экстракционные процессы классифицированы А. В. Николаевым по лучам экстракции (рис. 31).

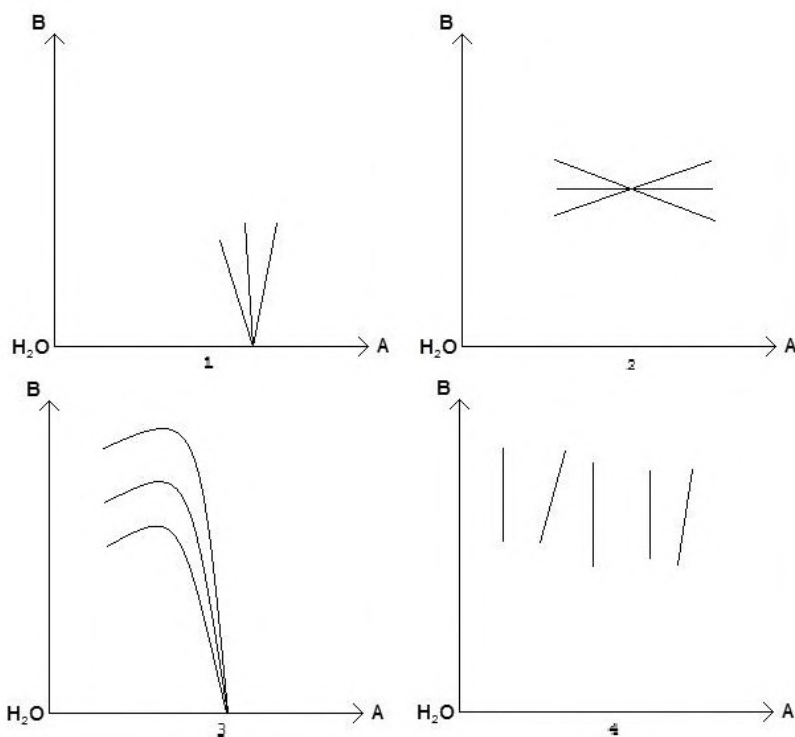


Рис. 31. Классификация экстракционных процессов по лучам экстракции

1. Извлечение одного компонента без воды или с водой. Лучи экстракции пересекаются на оси  $H_2O - A$  (рис. 31.1), как в системе  $H_2O - HNO_3 - NH_4NO_3 - ТБФ$ .
2. Извлечение комплекса, содержащего компоненты А, В и воду в определенном стехиометрическом отношении (рис. 31.2). Так, в системе  $H_2O - FeCl_3 - HCl - ДЭЭ$  извлекаются  $FeCl_3 \cdot HCl \cdot 6H_2O$  в виде  $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$ .
3. Компонент А образует более устойчивые сольваты и извлекается преимущественно один, но при малых концентрациях А начинает извлекаться и компонент В (рис. 31.3).

4. Сольваты А и В имеют соизмеримую устойчивость и извлекаются в различных соотношениях. Лучи экстракции не имеют определенной точки пересечения (рис. 31.4).

#### 1.4. Трехфазная экстракция

Разноплановая задача совершенствования экстракции не исчерпывается повышением избирательности, а включает в себя улучшение и других характеристик метода. При сопоставлении с осаждением и соосаждением экстракция явно проигрывает в степени абсолютного концентрирования. Последняя редко превышает 10, ибо при экстракции отношение объемов водной и органической фаз колеблется от 1 до 10. Увеличению отношения  $V_v : V_o$  до  $1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^3$  препятствуют технические трудности: длительность установления равновесия, уменьшение извлечения, невозможность количественно отделить экстракт или отобрать аликвоту, ограничение ассортимента экстрагентов по растворимости в больших объемах водных растворов. При отношении  $V_v : V_o = 1 \cdot 10^3$  растворимость экстрагента в водной фазе должна быть меньше 0,1%, иначе наступит гомогенизация. Переход от жидкостной двухфазной экстракции к трехфазной позволяет увеличить степень абсолютного концентрирования на 1–2 порядка и по этому показателю приблизиться к методу соосаждения микроэлементов на коллекторе.

О трехфазной экстракции впервые сообщил в 1936 г. Р. Додсон, наблюдавший расслаивание органической фазы на две при извлечении железа (III) из концентрированных растворов хлороводородной кислоты диизопропиловым эфиром. Со временем оказалось, что расслаивание органической фазы – весьма распространенное при экстракции явление, которое наблюдается в системах с эфирами, спиртами, фосфорорганическими соединениями (в основном ТБФ), аминами, диантипирилалканами. Вначале расслаивание экстракта считали крайне нежелательным и старались его предотвратить, хотя в литературе отмечалось неравномерное распределение извлеченных

ионов металлов между органическими фазами. В настоящее время трехфазная экстракция признана эффективным способом разделения и концентрирования в аналитической химии. Такой эволюции взглядов в немалой степени способствовали работы Пермской и Киевской аналитических школ. Трехфазная экстракция эффективна для аналитических целей. В химической технологии, в частности гидрометаллургии, трехфазная экстракция осложняет разделение, поэтому расслаивания экстракта не допускают. Однако встречаются и производства, например, мыловаренное, где трехфазное равновесие является важной частью технологической схемы. Похоже на то, что с развитием исследований будет обнаруживаться все больше полезных свойств трехфазных жидких систем.

В работах по трехфазной экстракции принята классификация Ю. П. Денисова – А. С. Халониной, в соответствии с которой существуют трехфазные экстракционные системы (ТФС) двух типов.

ТФС – 1, образованные водной и двумя органическими фазами. В зависимости от состава третьей (второй органической) фазы они подразделяются на три группы.

ТФС – 1.1. Третья фаза образована сольватами неорганических соединений (кислот или солей) (системы с ТБФ).

ТФС – 1.2. Третья фаза образована полярным органическим растворителем (системы Франковского).

ТФС – 1.3. Третья фаза содержит, главным образом, гидратированные сольваты металлогалогенводородных кислот (системы с эфирами).

ТФС – 2 с двумя водными и одной органической фазами в зависимости от состава третьей (второй водной) фазы подразделяются на две группы.

ТФС – 2.1. Третья фаза содержит, главным образом, гидратированные сольваты минеральных кислот (системы с эфирами).

ТФС – 2.2. Третья фаза образована гидратированными сольватами гетерополикислот.

Достоинство этой классификации заключается в том, что она охватывает все известные в настоящее время типы трехфазных систем. Однако она малонаглядна, не отражает состояние системы до экстракции и не затрагивает механизм и кинетику расслаивания.

Если в основу классификации положить кинетику расслаивания, то тогда следует рассматривать трехфазные системы, образующиеся в процессе экстракции (тип 1) и системы, состоящие из трех жидких фаз до экстракции (тип 2).

Системы 1 типа следует дифференцировать в соответствии с природой экстракционного реагента (трехфазные системы с аминами, диантипирилалканами, фосфорорганическими соединениями, спиртами, эфирами). Во всех системах 1 типа расслаивание, т. е. возникновение третьей фазы, наблюдается в процессе экстракции.

В системах с эфирами  $\text{MX}_z - \text{HX} - \text{H}_2\text{O}$  – эфир существенное значение имеет состав водной фазы, точнее природа соли  $\text{MX}_z$ . Если  $\text{M}^{z+}$  образует экстрагируемую комплексную металлокислоту, типа  $\text{HFeCl}_4$ , то образуется трехфазная система с двумя органическими фазами (третья фаза – вторая органическая). Если соль  $\text{MX}_z$ , например  $\text{MgCl}_2$ , является высаливателем галогеноводородной кислоты  $\text{HX}$ , то в процессе экстракции образуется трехфазная система с двумя водными фазами (третья фаза – вторая водная).

#### **1.4.1. Трехфазные системы с фосфорорганическими экстракционными реагентами**

Наиболее известным и распространенным экстракционным реагентом среди нейтральных фосфорорганических соединений является три-*n*-бутилфосфат (ТБФ –  $(n - \text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P} = \text{O}$ ). Расслаивание органической фазы наблюдается при экстракции сильных минеральных кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  растворами нейтральных фосфорорганических соединений в разбавителях, главным образом, насыщенных углеводородах с 5 и более уг-

леродными атомами в цепи. Высокая концентрация кислоты в исходной водной фазе и высокая концентрация реагента в разбавителе являются условиями выделения третьей фазы.

В системах с ТБФ в разбавителях расслаивание экстракта наблюдается при экстракции как кислот, так и ионов металлов из сильноокислых растворов. В третьей фазе концентрируются многие элементы: кобальт, титан, цирконий, торий, уран, плутоний и др.

Наряду с нейтральными реагентами трехфазные системы образуют фосфорорганические кислоты в разбавителях, например, моно-(2-этил)-гексилортофосфорная кислота при экстракционном разделении трансплутониевых и редкоземельных элементов.

В практических целях предложено использовать для быстрого волюметрического (объемного) определения ТБФ в разбавителе при экстракции хлорной кислоты или хлорида цинка из водных растворов.

Термодинамический анализ смесей ТБФ в разбавителях показал, что расслаивание является следствием ограниченной взаимной растворимости сольвата и разбавителя, которая, в свою очередь, определяется сильным положительным отклонением системы сольват – разбавитель от идеальности.

Имеются две причины такого отклонения. Первая – сильные взаимодействия между однородными молекулами типа сольват – сольват (ван-дер-ваальсовы взаимодействия преобладает над химическими) и слабые между разнородными молекулами (разбавитель – сольват). Вторая причина – большой молярный объем сольвата и вызванная этим значительная разница в молярных объемах сольвата и разбавителя. С молярным объемом ( $V_{\text{моль}}^{\text{см}^3}$ ) связан параметр растворимости Гильдебрандта или удельная энергия притяжения молекул ( $\delta(\frac{\text{кал}}{\text{см}^3})^{1/2}$ ).

$$\delta_i = \sqrt{\frac{E_i}{V_i}},$$

где  $E$  – энергия испарения.

При  $(\delta_1 - \delta_2) > 3$  растворы обычно расслаиваются на две фазы.



В случае нормальных и разветвленных углеводородов, а также циклических насыщенных углеводородов параметр растворимости растет с увеличением молярной массы.

В случае ароматических углеводородов наблюдается обратная зависимость. Это правило справедливо только для соединений одного и того же гомологического ряда. Указанные свойства разбавителей объясняют зависимость между положением области существования третьей фазы, природой и длиной углеродной цепи разбавителя.

Термодинамический подход, привлекающий теорию неэлектролитов, также объясняет образование третьей фазы при экстракции. В качестве критерия, определяющего способность к образованию двух или трехфазных систем, рассматривают значения теплот смешивания экстракционного реагента и разбавителя. Положительные значения теплот смешивания свидетельствуют о возможности образования третьей фазы. Этот вывод подтверждаем экспериментально. Системы ТБФ – алифатические углеводороды и алифатические спирты – алифатические углеводороды характеризуются положительными значениями теплот смешивания и расслаиваются при экстракции, тогда как системы ТБФ – бензол, четыреххлористый углерод или хлороформ характеризуются отрицательными значениями теплот смешивания, поэтому органическая фаза при экстракции не расслаивается.

#### **1.4.2. Трехфазные системы с высокомолекулярными алифатическими аминами**

Образование третьей фазы наблюдается при экстракции минеральных кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) из их концентрированных растворов растворами высокомолекулярных алифатических аминов, например, три-(*n*-октил)амин (ТОА), в алифатических углеводородах (*n*-пентан, изопентан, гексан, циклогексан, *n*-октан, додекан), а также в хлороформе и четыреххло-

ристом углероде. Когда в качестве разбавителей используют ароматические углеводороды, третья фаза не образуется.

При экстракции азотной кислоты раствором метилдиоктиламина в циклогексане установлено, что в равновесных условиях третья фаза содержит 99% исходного количества амина. В третьей фазе амин находится в виде соли  $R_3N \cdot HNO_3$ , которая при повышении концентрации азотной кислоты в исходном водном растворе переходит в  $R_3N \cdot (HNO_3)_2$ . Образование третьей фазы наблюдается только при температуре ниже 19°C.

Трехфазное расслоение наблюдается при экстракции ионов металлов VIII группы высокомолекулярными аминами в гексане, четыреххлористом углероде. Третья фаза возникла из-за неспособности разбавителя сольватировать ионные ассоциаты  $(R_3NH)_2[CoCl_4]$ ,  $R_3NH[FeCl_4]$ . Вторая органическая фаза образуется при экстракции нитрата уранила, галлия, меди, кадмия растворами ТОА в различных разбавителях.

Образование третьей фазы в системах с аминами связано с состоянием солей аминов в разбавителях. Являясь веществами полярного строения, соли аминов заметно ассоциированы в малополярных и слабосольватирующих разбавителях. Со степенью их ассоциации тесно связана растворимость. При увеличении до определенного предела размеров ассоциатов солей аминов происходит образование новой фазы, т. е. образование трехфазной системы при экстракции.

Степень ассоциации определяется соотношением энергий взаимодействия полярных молекул соли друг с другом и с молекулами разбавителя. Взаимодействие молекул соли друг с другом способствует ассоциации, а взаимодействие со средой (сольватация) препятствует ей.

Экспериментально подтверждено, что ассоциация возрастает при увеличении дипольного момента молекулы соли амина, уменьшении ее размеров (снижение числа и длины алкильных цепочек у атома азота или замена их арильными радикалами), снижении температуры. Уменьшению ассоциации способствует сольватация соли амина. Общая сольватация увеличивается с

ростом полярности разбавителя. Специфическая сольватация возрастает при увеличении электрофильности разбавителя, а для солей первичных и вторичных аминов – при увеличении его (разбавителя) нуклеофильности.

Таким образом, растворимость солей аминов должна расти с увеличением длины и числа алкильных цепочек в молекуле амина, при замене арильных радикалов на алкильные, снижении полярности соли и повышении температуры, увеличении полярности разбавителя.

Кроме аналитических целей амины используются как промышленные экстракционные реагенты, поэтому для систем с аминами более важны факторы, предотвращающие образование третьей фазы по сравнению с факторами, вызывающими это явление. В связи с этим представляет интерес рассмотреть явление солюбилизации – действие третьего компонента, улучшающего растворимость. Солюбилизацию отмечал еще В. Ф. Алексеев в 1879 году. Известно, что третье вещество способствует повышению взаимной растворимости двух других веществ, если оно растворимо в обоих этих веществах. Максимальное повышение растворимости на 1 моль внесенной добавки достигается, когда средство добавляемого третьего компонента к обоим фазам (полярной и неполярной) одинаково. Эффективной солюбилизирующей добавкой для солей аминов в неполярных разбавителях оказались спирты, сольватирующие анион соли амина. В гомологическом ряду спиртов солюбилизирующее действие увеличивается с ростом длины алкильного радикала спирта.

Некоторые соли аминов с объемистым неорганическим комплексным ионом не растворяются даже в относительно полярных разбавителях. В таких случаях растворимость малорастворимой соли амина можно увеличить за счет ее сольватации молекулами более растворимой простой соли амина. Для предотвращения расслоения малополярных органических растворов с солями аминов необходим избыток простой соли, т. е. экстракцию элемента следует проводить при избытке экстракционного реагента (амина). Тогда в двухфаз-

ной экстракционной системе число фаз не изменится, в противном случае может увеличиться до трех.

#### 1.4.3. Трехфазные системы с кислородсодержащими растворителями

Системы с алифатическими сиртами имеют много общего с системами с фосфорорганическими соединениями, в частности, ТБФ. Экстракция кислот ( $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) алифатическими спиртами в гептане, бензоле, толуоле и ксилоле приводит к выделению третьей фазы. В системах с алифатическими спиртами третья фаза образуется, если углеродная цепь спирта длиннее углеродной цепи разбавителя. Обычно способность к образованию третьей фазы уменьшается с ростом длины углеродной цепи спирта.

*Трехфазные экстракционные системы с эфирами.* Несмотря на одинаковый состав  $\text{MX}_z - \text{HX} - \text{H}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{ClO}_4^-$ , а  $\text{R}_2\text{O}$  – диэтиловый (ДЭЭ), дипропиловый (ДПЭ) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ), эти системы принципиально отличаются по природе фаз. Если  $\text{M} = \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Tl}^{3+}, \text{Au}^{3+}, \text{As}, \text{Po}$ , то элементы экстрагируются в виде металлокислот и в трехфазной системе имеются две органические фазы. Если  $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Li}$ , то образование третьей фазы происходит, если концентрации  $\text{HCl}$  и  $\text{MCl}_z$  в исходном водном растворе находятся в пределах 6–11 М и 0,5–2,5 М соответственно. Однако вместо двух органических фаз указанные системы имеют две водные фазы. Третья фаза (вторая водная) содержит гидратосольваты минеральной кислоты.

Причиной выделения третьей фазы служит понижение степеней гидратации и сольватации экстрагируемых соединений. Следовательно, вода является решающим фактором для образования трехфазной системы. Выделение третьей фазы происходит при высокой концентрации  $\text{HCl}$  в исходной водной фазе ( $>8$  М), поэтому в системе отсутствует свободная вода, вся она расходуется на гидратацию ионов. Более того,  $\text{HCl}$  действует как дегидратирующий

агент также в отношении содержащихся в экстракте гидратированных и сольватированных комплексных металлокислот. В результате состав и растворимость гидратосольватов в экстракте изменяются, что приводит к расслоению органической фазы на две. В третьей фазе (второй органической) концентрируются комплексные металлокислоты. В трехфазных системах с двумя водными фазами вода также является решающим фактором для образования третьей фазы (второй водной).

#### **1.4.4. Системы вода – электролит – полярный и неполярный растворители**

В отличие от систем 1 типа в системах 2 типа три фазы имеются изначально, т. е. до экстракции, следовательно, число фаз в процессе экстракции остается неизменным. К ним относятся системы: водный раствор высаливателя – полярный органический растворитель – неполярный органический растворитель, т. е. полярный и неполярный растворители имеют ограниченную смешиваемость (ограниченную взаимную растворимость). Существование таких трехфазных систем практически не зависит от кислотности водной фазы и природы экстракционного реагента.

В качестве сильных электролитов используют хлориды, нитраты, сульфаты лития, натрия, калия, аммония. В качестве неполярных органических растворителей – алканы с 6–12 углеродными атомами в цепи или их смеси с бензолом, толуолом, хлороформом. Полярные органические растворители – ацетонитрил, реже ацетон, диоксан, этанол, изопропанол, нитрометан, нитроэтан, нитробензол.

Изученные в Киевском университете В. А. Франковским и И. В. Пятницким трехфазные системы 2 типа нашли применение в аналитической химии. Для аналитических целей наиболее подходит система водный раствор KCl (NaCl) – ацетонитрил – гексан. В этой системе содержание компонента, доминирующего в третьей фазе, составляет 80–90% и, следовательно, этот

компонент определяет экстракционные свойства третьей фазы. Также часто используются системы водный раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – ацетон – гексан и водный раствор  $\text{NaCl}$  – изопропанол – декан.

Указанные системы использованы для разделения трех элементов или трех групп элементов; одновременного разделения и концентрирования металлов или органических соединений; разделения трех групп органических соединений. Так, в системе 3 М раствор  $\text{NaCl}$  – ацетонитрил – гексан при pH 7,5–13 удается разделить однократной экстракцией многоатомные фенолы (остаются в воде), поверхностно-активные вещества (*n*-ПАВ извлекаются в ацетонитрильную, среднюю фазу) и амины (извлекаются в гексановую фазу). Щелочная среда необходима для того, чтобы многоатомные фенолы остались в водной фазе в анионной заряженной форме, а амины экстрагировались в гексановую малополярную фазу в виде оснований.

## **Часть 2. Производные пиразолона как экстракционные реагенты**

Среди производных пиразолона в качестве экстракционных реагентов детально изучены 4-ацилпиразолон-ы [28], антипирин, производные диантипирилметана (ДАМ) [29] и производные ди-(5-гидрокси-3-метил-1-фенил (или -1-алкил)-пиразол-4-ил)метана [30, 31]. В качестве исходных соединений в синтезе вышеперечисленных реагентов используются 1-фенил-3-метилпиразол-5-он (ФМП), который получают конденсацией ацетоуксусного эфира с фенилгидразином или 1-алкил-3-метилпиразол-5-оны (АлкМП), получаемый алкилированием 3-метилпиразол-5-она (ТУ 6-09-40-400-84).

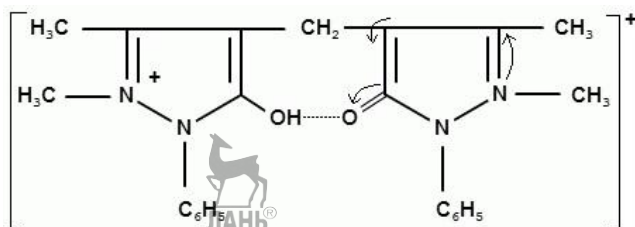
### **2.1. Производные диантипирилметана как экстракционные реагенты**

ДАМ – 4,4'-метилен-бис-[1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразолон-3] ( $C_{23}H_{24}O_2N_4$   $M_r = 388,47$  г/моль) синтезирован в конце позапрошлого века (1889) Пелиццарри конденсацией антипирина с формальдегидом в слабодокислой среде. В настоящее время синтезировано более 60 гомологов и производных ДАМ [32]. Чаще всего используются сам ДАМ и его гомологи с длиной углеродной цепи радикала  $C_n$ , где  $n = 1 - 6$  (диантипирилалканы).

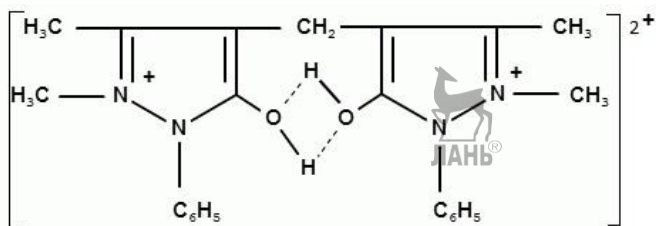
#### **2.1.1. Строение и физико-химические свойства диантипирилметана**

ДАМ – белое кристаллическое вещество без запаха, устойчивое к действию кислот, щелочей, окислителей. Растворимость в воде составляет 0,044 масс.%, т. е.  $\approx 0,044$  г в 100 г воды. Реагент хорошо растворим в этаноле, хлороформе, дихлорэтаноле, малорастворим в декане (0,03%), бензоле (1,7%), диэтиловом эфире (0,14%), четыреххлористом углероде (0,28%).

Диантипирилметан – слабое основание с двумя основными группами ( $pK_1^b=11,85$ ). В молекуле ДАМ происходит сильный сдвиг электронной плотности вдоль цепи сопряжения двойных связей к карбонильному кислороду. В кислых средах молекула основания превращается в ониевый катион за счет протонизации карбонильной группы. Несмотря на присоединение протона к атому кислорода образуется ион аммония, а не оксония. Присоединившийся протон одновременно связан с карбонильным кислородом второго антипиринового кольца внутримолекулярной водородной связью.



Конечным продуктом протонирования ДАМ как двухкислого основания становится двухзарядный катион, стабилизированный двумя водородными связями.



Ион диантипирилметания, фактически замещенный ион аммония, образует с различными анионами, в том числе с металлокомплексными (ацидокомплексами), ионные ассоциаты  $(LH)X$  или  $(LH)_{m-z}[M^zX_m]$ , где  $L$  – реагент,  $X$  – однозарядный анион,  $z$  – заряд иона металла. Ионные ассоциаты с двухзарядным катионом диантипирилметания весьма редки, среди них выделены препаративно  $(LH_2)Cl_2 \cdot 3H_2O$ ;  $(LH_2)(SCN)_2$ ;  $(LH_2)(NO_3)_2$ ;  $(LH_2)[HgI_4]$ ;  $(LH_2)[FeCl_4]_2$ .

Согласно обобщенной теории кислот и оснований Льюиса, ион металла, как и протон, играет роль кислоты и способен взаимодействовать с ДАМ



как с основанием. Такие реакции протекают с ионами многих металлов, причем в координации молекулы основания с центральным атомом участвуют атомы кислорода обеих карбонильных групп, т. е. ДАМ является бидентатным лигандом. В однороднолигандных комплексах внутренняя среда целиком заполнена молекулами основания  $[ML_n]X_z$ , поэтому комплексные частицы заряжены положительно. Разнолигандные комплексы в зависимости от числа анионов во внутренней сфере могут быть катионными –  $[ML_nX_m]X_{z-m}$  или нейтральными –  $[ML_nX_z]$ . О единстве процессов взаимодействия протона и ионов металлов с ДАМ свидетельствует взаимное превращение ионных ассоциатов в катионные комплексы.

Будучи, по классификации Пирсона, жестким основанием, ДАМ образует весьма устойчивые комплексы с жесткими кислотами Льюиса, катионами Ti, Zr, Hf, Th, Sc, La,  $UO_2^{2+}$ . Благодаря бидентатности реагента комплексы имеют циклическое, хелатное строение. Хотя цикл и восьмичленный, однако комплексы ДАМ с некоторыми жесткими катионами отличаются высокой устойчивостью. Например, для  $[ZrL_3]^{4+}$   $\beta_3 = 8,3 \cdot 10^{16}$ . Аналогичный комплекс титана  $[TiL_3]^{4+}$  не разрушается даже в концентрированном растворе HCl.

Устойчивость комплексов с гомологами и производными уменьшается в основном за счет ослабления связи  $M^{n+} \cdots O=C<$ . Об этом свидетельствует противоположное влияние нуклеофильных углеводородных радикалов на основные свойства реагентов и устойчивость их комплексов. При введении алкильного радикала увеличивается электронная плотность на карбонильных кислородах, что является причиной усиления основных свойств гомологов, но несмотря на это устойчивость их комплексов уменьшается из-за стерических факторов.

Диантипирилалканы можно считать уникальными органическими реагентами, которые используются во многих областях аналитической химии: гравиметрии в качестве осадителей, титриметрии в качестве титрантов и индикаторов, в фотометрии, в электрохимических методах анализа, хромато-

графии, в экстракции для разделения и концентрирования элементов. Что касается экстракции, то хлороформные или дихлорэтановые растворы диантипирилалканов предложены для извлечения или разделения элементов, иногда весьма близких по свойствам, например, разделения кобальта и никеля, циркония и гафния, ниобия и тантала, молибдена и вольфрама, цинка и кадмия. Известны условия индивидуального и группового извлечения элементов из фторидных, хлоридных, бромидных, иодидных, тиоцианатных, перхлоратных, трихлорацетатных, нафталин-2-сульфонатных, оксалатных растворов. Из фторидных, оксалатных растворов извлекаются только ионные ассоциаты с ацидокомплексами, из перхлоратных, трихлорацетатных, нафталин-2-сульфонатных растворов – только катионные комплексы, из хлоридных, бромидных, иодидных, тиоцианатных, нитратных растворов извлекаются как катионные, так и ацидокомплексы. Тип извлекающегося комплекса зависит от соотношения между жесткостью реагента и анионного лиганда. Избирательность экстракции значительно возрастает при использовании систем со смешанным анионным фоном, например, хлоридно-перхлоратным. Из хлоридно-перхлоратных растворов избирательно извлекаются золото и таллий.

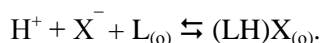
### **2.1.2. Экстракционная способность диантипирилалканов**

#### **Экстракционная способность диантипирилалканов при извлечении координационных комплексов металлов**

Для получения количественной характеристики процессов экстракции диантипирилалканами рассчитаны концентрационные константы экстракции кислот, эффективные константы экстракции индикаторных количеств прометия-147 из растворов перхлората натрия и макроколичеств перхлоратов цинка и свинца. В случаях отсутствия сведений о коэффициентах активности и константах устойчивости комплексов концентрационные и условные константы экстракции рассчитаны при определенной ионной силе водного раствора.

Экстракция минеральных кислот проводилась при контактировании равных объемов (по 25 мл) водной и органической фаз. Во второй серии экспериментов создавалась ионная сила водного раствора, равная 0,2. После 10 мин встряхивания и отстаивания определялась равновесная кислотность каждой из фаз. Во всех случаях контролировали значение  $pH_{\text{равн.}}$  водной фазы.

В изученном интервале концентраций кислоты извлекаются ДАМ по реакции нейтрализации, образуя соответствующую соль. Рассчитаны концентрационные константы равновесия двухфазной реакции по уравнению:



Результаты приведены в табл. 14.

Таблица 14. Расчет концентрационных констант экстракции кислот 0,05 М раствором ДАМ в дихлорэтано

НХ, М в рафинате	НХ, М в экстракте	НХ $K_{\text{ex}}$	НХ, М в рафина- те	НХ, М в экстрак- те	НХ $K_{\text{ex}}$ при $\mu=0,2$ ( $NaX+HX$ )
<b>HClO<sub>4</sub></b>					
$8,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^4$
$7,7 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^4$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^4$
$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^4$
$4,7 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^4$
$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^4$
	$K_{\text{cp}}$	$1,2 \cdot 10^5$		$K_{\text{cp}}$	$5,3 \cdot 10^4$
<b>HSCN</b>					
$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^3$
$5,5 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^3$
$5,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^3$
$9,3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^3$
$1,3 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^3$
$2,1 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^3$
	$K_{\text{cp}}$	$2,3 \cdot 10^3$		$K_{\text{cp}}$	$1,9 \cdot 10^3$
<b>HI</b>					
$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^3$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^3$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^3$
$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^3$
$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^3$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^3$
$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^3$
$1,1 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^3$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^3$
	$K_{\text{cp}}$	$1,9 \cdot 10^3$		$K_{\text{cp}}$	$1,6 \cdot 10^3$

НХ, М в рафинате	НХ, М в экстрак- те	НХ K <sub>ex</sub>	НХ, М в рафина- те	НХ, М в экстрак- те	НХ K <sub>ex</sub> при μ=0,2 (NaX+НХ)
HNO <sub>3</sub>					
9,6 · 10 <sup>-3</sup>	6,1 · 10 <sup>-4</sup>	1,3 · 10 <sup>2</sup>	6,7 · 10 <sup>-3</sup>	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	64
1,7 · 10 <sup>-2</sup>	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	97	5,1 · 10 <sup>-3</sup>	2,8 · 10 <sup>-3</sup>	59
2,3 · 10 <sup>-2</sup>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	99	1,1 · 10 <sup>-2</sup>	5,7 · 10 <sup>-3</sup>	60
2,4 · 10 <sup>-2</sup>	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	91	1,8 · 10 <sup>-2</sup>	8,4 · 10 <sup>-3</sup>	58
3,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,9 · 10 <sup>-3</sup>	75	3,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,2 · 10 <sup>-2</sup>	63
9,9 · 10 <sup>-2</sup>	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	62	6,3 · 10 <sup>-2</sup>	2,0 · 10 <sup>-2</sup>	62
	K <sub>cp</sub>	92		K <sub>cp</sub>	61
HBr					
2,5 · 10 <sup>-2</sup>	6,2 · 10 <sup>-4</sup>	20	8,6 · 10 <sup>-3</sup>	1,2 · 10 <sup>-3</sup>	14
1,0 · 10 <sup>-1</sup>	5,3 · 10 <sup>-3</sup>	12	1,6 · 10 <sup>-2</sup>	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	12
4,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	18	2,3 · 10 <sup>-2</sup>	2,6 · 10 <sup>-3</sup>	12
4,1 · 10 <sup>-2</sup>	1,5 · 10 <sup>-3</sup>	19	3,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,0 · 10 <sup>-3</sup>	12
7,8 · 10 <sup>-2</sup>	3,7 · 10 <sup>-3</sup>	13	7,5 · 10 <sup>-2</sup>	7,0 · 10 <sup>-3</sup>	11
7,8 · 10 <sup>-2</sup>	3,6 · 10 <sup>-3</sup>	13	3,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,0 · 10 <sup>-3</sup>	12
	K <sub>cp</sub>	16		K <sub>cp</sub>	12
HCl					
4,0 · 10 <sup>-2</sup>	1,0 · 10 <sup>-4</sup>	1,3	4,0 · 10 <sup>-2</sup>	4,1 · 10 <sup>-4</sup>	10,3 · 10 <sup>-1</sup>
7,9 · 10 <sup>-2</sup>	3,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,2	7,7 · 10 <sup>-2</sup>	6,2 · 10 <sup>-4</sup>	8,2 · 10 <sup>-1</sup>
7,9 · 10 <sup>-2</sup>	3,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,2	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	8,2 · 10 <sup>-4</sup>	7,0 · 10 <sup>-1</sup>
9,8 · 10 <sup>-2</sup>	3,6 · 10 <sup>-4</sup>	9,6 · 10 <sup>-1</sup>	1,5 · 10 <sup>-1</sup>	8,7 · 10 <sup>-4</sup>	5,9 · 10 <sup>-1</sup>
9,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,1	7,8 · 10 <sup>-2</sup>	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	7,3 · 10 <sup>-1</sup>
9,8 · 10 <sup>-2</sup>	5,1 · 10 <sup>-4</sup>	1,2	1,2 · 10 <sup>-1</sup>	8,2 · 10 <sup>-4</sup>	7,0 · 10 <sup>-1</sup>
	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,2		K <sub>cp</sub>	7,7 · 10 <sup>-1</sup>
	K <sub>cp</sub>	1,2			

Известно, что при экстракции кислот аминами по реакции нейтрализации наблюдается линейная корреляция между логарифмами констант экстракции кислот и энергиями гидратации их анионов. Такая же закономерность установлена для ДАМ. Рассчитанная по методу наименьших квадратов линейная зависимость выражается уравнением:

$$\lg K_{ex}^{HX} = 16,4 + 0,054G_{X-}; r = 0,99; s = 0,23.$$

Экстракционная способность реагентов в отношении кислот определяется их основностью, поскольку существует пропорциональность между константами экстракции хлорной кислоты и  $pK_B$  (табл. 15).

Таблица 15. Связь между основными свойствами реагентов и экстракцией их перхлоратов

Реагент	$pK_B$	$\lg K_{ex}$
ДАМ	11,85	5,11
ДАЭ	10,9	6,15
ДАБ	10,7	6,26
ДАГ	10,5	6,41

По способности экстрагироваться диантипирилалканами среди минеральных кислот выделяется хлорная кислота. В органической фазе основания превращаются в перхлорат при минимальной по сравнению с другими кислотами равновесной концентрации хлорной кислоты в водной фазе. При использовании 0,1 М растворов ДАМ или ДАГ в хлороформе отношение  $[HClO_4]_0 : [L]_0 = 1:1$ , если в водном растворе равновесная концентрация хлорной кислоты составляет соответственно 0,03 и 0,01 М. Увеличение кислотности водного раствора до 1-2 М не влияет на содержание хлорной кислоты в органической фазе. В экстракт переходит не более одного моля хлорной кислоты, следовательно, основания превращаются только в перхлорат. Извлечение соли стехиометрического состава –  $(LH)ClO_4$  использовано, как это сделано в иодидной системе, для определения диантипирилалканов двухфазным алкалиметрическим титрованием их перхлоратов.

Сверхстехиометрическая экстракция  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HSCN$  и особенно  $HF$  ( $[HX]_0 : [L]_0 > 2$ ) свидетельствует об извлечении кислот не только по реакции нейтрализации, но и реакции присоединения кислоты к соли реагента.

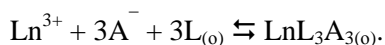
Соли диантипирилалканов, как и соли аминов, экстрагируют кислоты за счет образования водородной связи между анионом соли и протоном кислоты. Для характеристики реакционной способности солей аминов используют шкалу нуклеофильности анионов (Н). Параметры Н связаны с константами диссоциации кислот соотношением  $H = pK_a + 1,74$ .

Анион	$I^-$	$Br^-$	$Cl^-$	$NO_3^-$	$SCN^-$	$F^-$
Н	-9,0	-4,0	-3,0	0,4	1,0	4,9

Чем выше параметр нуклеофильности аниона, тем больше прочность образуемых им связей  $\text{AmH}^+\text{X}^-\dots\text{HX}$  и, следовательно, тем сильнее экстракция кислот. По способности экстрагироваться одноименными солями аминов кислоты располагаются в ряд  $\text{HF} > \text{HSCN} > \text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI} > \text{HClO}_4$ , который сохраняется и при использовании диантипирилалканов. В случае HI и  $\text{HClO}_4$  в органическую фазу переходит только один моль кислоты, т. е. не образуется даже соли с двухзарядным катионом реагента состава  $\text{LH}_2\text{X}_2$ , тем более отсутствует извлечение этих кислот солями диантипирилалканов.

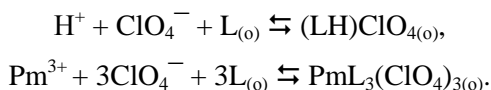
Таким образом, при экстракции кислот диантипирилалканами по реакции нейтрализации или по реакции присоединения кислоты к соли реагента наблюдаются такие же зависимости, как и при использовании третичных аминов. Аналогия с аминами проявляется и в том, что при реакции нейтрализации протон переходит полностью на молекулу основания с образованием замещенного иона аммония. Однако существенное отличие от аминов заключается в присоединении протона не к атому азота, а к карбонильному кислороду молекулы реагента.

Экстракция редкоземельных элементов диантипирилалканами из нитратных, иодидных, тиоцианатных, перхлоратных растворов сопровождается соэкстракцией кислоты, поэтому общее уравнение двухфазной реакции не согласуется с экспериментальными данными:



Среди радиоактивных изотопов РЗЭ обращает на себя внимание прометий-147, имеющий мягкое  $\beta$ -излучение с энергией 0,225 МэВ и период полураспада в 2,7 года. Достаточно большое время жизни прометия-147, отсутствие  $\gamma$ -излучения, малый пробег  $\beta$ -частиц в веществе, полная безопасность работы с ним при использовании простой защитной аппаратуры послужили основанием для изучения распределения его индикаторных количеств и лантаноидов, меченных прометием-147 диантипирилалканами.

Из перхлоратных растворов наряду с катионным хелатом прометия состава  $\text{PmL}_3(\text{ClO}_4)_3$  хорошо извлекается хлорная кислота. Процесс экстракции описывается системой двух уравнений:



Выражения для концентрационных констант равновесия ( $\tilde{K}_{ex}$ ) обеих реакций запишутся так:

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{ex}^{\text{HClO}_4} &= \frac{(\text{LH})\text{ClO}_{4(o)}}{[\text{H}^+]\text{ClO}_4^- [\text{L}]_{(o)}}, \\ \tilde{K}_{ex}^{\text{Pm}} &= \frac{[\text{PmL}_3(\text{ClO}_4)_3]_{(o)}}{[\text{Pm}^{3+}][\text{ClO}_4^-]^3 [\text{L}]_{(o)}^3}. \end{aligned}$$

При экстракции индикаторных количеств элемента, когда  $C_{\text{Pm}} \ll C_{\text{L}}$ ,

$$\frac{[\text{PmL}_3(\text{ClO}_4)_3]_{(o)}}{[\text{Pm}^{3+}]} = \frac{I_{(0)}}{I} = D,$$

где  $I$  и  $I_{(0)}$  – регистрируемая активность водной и органической фаз с учетом фона. Таким образом,

$$\tilde{K}_{ex}^{\text{Pm}} = \frac{D}{[\text{ClO}_4^-]^3 [\text{L}]_{(o)}^3}.$$

С учетом уравнения материального баланса по реагенту

$$L_{\text{исх}} = L + (\text{LH})\text{ClO}_4$$

После несложных преобразований имеем формулы

$$\begin{aligned} \tilde{K}_{ex}^{\text{Pm}} &= \frac{D(1 + K_{ex}^{\text{HClO}_4} [\text{H}^+][\text{ClO}_4^-])^3}{[\text{ClO}_4^-]^3 [L_{\text{исх}}]^3}, \\ D &= \frac{K_{ex}^{\text{Pm}} [\text{ClO}_4^-]^3 [L_{\text{исх}}]^3}{(1 + K_{ex}^{\text{HClO}_4} [\text{H}^+][\text{ClO}_4^-])^3}. \end{aligned}$$

Последняя формула явным образом связывает коэффициент распределения элемента с равновесной концентрацией ионов водорода в водной фазе. При постоянных концентрациях реагента и перхлората натрия уменьшение рН должно вызвать уменьшение коэффициента распределения прометия, что и наблюдается на практике, т. е. подтверждается правильность формулы. Сдвиг кривой экстракции прометия в нейтральную область примерно на еди-

ницу рН при использовании ДАГ вполне закономерен, поскольку ДАГ является более сильным основанием и обеспечивает в связи с этим большее значение константы экстракции хлорной кислоты по сравнению с ДАМ.

Таблица 16. Константы экстракции прометия-147 диантипирилалканами в дихлорэтано ( $C_{NaClO_4} = 0,2 \text{ M}$ ; рН 5,0-6,0)

$C_L, \text{ M}$	ДАМ		ДАЭ		ДАПр	
	D	$\tilde{K}_{ex}^{Pm} \cdot 10^{-10}$	D	$\tilde{K}_{ex}^{Pm} \cdot 10^{-8}$	D	$\tilde{K}_{ex}^{Pm} \cdot 10^{-8}$
0,0002	0,002	4,0				
0,0004	0,02	4,5				
0,0005	0,03	3,9				
0,0008	0,11	3,3				
0,001	0,26	4,4	0,001	1,9	0,0005	1,3
0,002	2,11	3,9	0,006	1,4	0,004	1,3
0,003	6,85	3,5	0,02	1,4	0,01	1,0
0,004	17,1	3,7	0,04	1,2	0,03	1,2
0,005	27,7	2,9	0,08	1,2	0,05	1,0
0,008			0,29	1,1	0,16	0,8
0,01			0,87	1,6	0,44	1,1
Среднее значение	(P=0,95)	3,8±0,5		1,4±0,3		1,1±0,2
$lg \tilde{K}_{cp}$		10,58		8,15		8,04
$\tilde{K}_{ex}$		$1,4 \cdot 10^{12}$		$5,3 \cdot 10^9$		$4,1 \cdot 10^9$
$lg \tilde{K}_{ex}$		12,15		9,72		9,62

$C_L, \text{ M}$	ДАБ		ДАП		ДАГек		ДАГ	
	D	$\tilde{K}_{ex} \cdot 10^{-8}$	D	$\tilde{K}_{ex} \cdot 10^{-9}$	D	$\tilde{K}_{ex} \cdot 10^{-8}$	D	$\tilde{K}_{ex} \cdot 10^{-8}$
0,001	0,001	2,5	0,006	1,5	0,001	2,9	0,001	2,9
0,002	0,007	2,2	0,03	1,0	0,01	3,6	0,005	1,8
0,003	0,02	1,8	0,13	1,2	0,04	4,3	0,02	2,1
0,004	0,04	1,5	0,33	1,3	0,08	3,6	0,05	2,2
0,005	0,12	2,4	0,67	1,4	0,15	3,7	0,09	2,1
0,008	0,35	1,7	2,24	1,1	0,51	2,9	0,32	1,8
0,01	0,65	1,6	6,01	1,5	1,19	3,4	0,96	2,8
Среднее значение	(P=0,95)	2,0±0,4		1,3±0,2		3,4±0,5		2,2±0,4
$lg \tilde{K}_{cp}$		18,30		9,11		8,53		8,34
$\tilde{K}_{ex}$		$7,5 \cdot 10^9$		$4,9 \cdot 10^{10}$		$1,3 \cdot 10^{10}$		$8,3 \cdot 10^9$
$lg \tilde{K}_{ex}$		9,88		10,69		10,11		9,92



Рассчитанные при  $C_{\text{NaClO}_4} = 0,2 \text{ М}$  концентрационные константы экстракции прометия ( $\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$ ) можно считать постоянными (некоторый разброс обусловлен погрешностью определения D) в пределах концентраций ДАМ от 0,0002 до 0,005 М, гомологов от 0,001 до 0,01 М (табл. 16), что подтверждает правильность описания процесса экстракции двумя уравнениями.

Концентрационная и эффективная ( $\bar{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$ ) константы экстракции связаны между собой соотношением

$$\bar{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} = \tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} / \gamma_{\pm}^4,$$

где 4 – число ионов, образующихся при диссоциации электролита. Коэффициенты активности перхлората прометия неизвестны, поэтому эффективная константа экстракции прометия ДАМ найдена экстраполяцией к нулевой ионной силе  $\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$  в координатах  $\lg K_{\text{ex}}^{\text{Pm}} - \sqrt{C_{\text{NaClO}_4}}$ .

Необходимые для этого значения  $\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$ , определенные при различной ионной силе, приведены в табл. 17. Методом наименьших квадратов получено уравнение экстраполяционной прямой:

$$\lg \tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} = 12,09 - 3,61 \cdot C_{\text{NaClO}_4}; \quad (13)$$

$$r = 0,993 \text{ s} = 0,057.$$

Значит,  $\lg \bar{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} = 12,09$ , а  $\bar{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} = 1,2 \cdot 10^{12}$ .

Таблица 17. Значения концентрационных констант экстракции прометия при различной ионной силе водной фазы (0,005 М ДАМ в дихлорэтане)

$C_{\text{NaClO}_4}, \text{ М}$	$\text{pH}_{\text{равн.}}$	D	$\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$
0,005	3,90	0,01	$7,2 \cdot 10^{11}$
0,008	4,10	0,035	$6,4 \cdot 10^{11}$
0,01	4,45	0,07	$6,0 \cdot 10^{11}$
0,02	4,75	0,31	$3,3 \cdot 10^{11}$
0,04	4,90	1,54	$2,0 \cdot 10^{11}$
0,05	5,15	2,64	$1,8 \cdot 10^{11}$
0,08	5,45	6,93	$1,1 \cdot 10^{11}$
0,1	5,20	10,3	$9,5 \cdot 10^{10}$
0,2	6,00	27,7	$3,2 \cdot 10^{10}$

Оценив среднеионный коэффициент активности перхлората прометия при  $\mu=0,2$  по формуле  $\gamma_{\pm} = (\bar{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}} / \tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}})^{0,25}$  в 0,404, можно вычислить эффективные константы экстракции прометия гомологами ДАМ (табл. 16).

Сравнение эффективных констант экстракции прометия диантипирилалканами показывает, что максимальной экстракционной способностью обладает ДАМ. Замена атома водорода у центрального углеродного атома радикалом показывает сильнее, чем увеличение длины радикала, так как наибольшую разницу значений констант экстракции ( $\Delta K_{\text{ex}}$ ) имеет пара ДАМ-ДАЭ. Известно уравнение

$$\lg K_{\text{ex}} = A - B \sum X - g \sum 1,$$

где  $A, B, g$  – константы,

$X$  – электроотрицательность (ЭО) групп-заместителей,

$1$  – эффективная длина радикала.

Член  $B \sum X$  описывает влияние ЭО групп-заместителей на электронную плотность на реакционном центре, в нашем случае – карбонильном кислороде. С помощью последнего члена уравнения описывается действие энтропийных и стерических факторов. Электроотрицательность алкильных групп от длины углеродной цепочки  $n_c$  зависит слабо. Например, для фосфорорганических соединений  $X\text{CH}_3 = 2,07$ ,  $X\text{C}_2\text{H}_5 = 2,02$ , а при  $n_c \geq 4$   $X = 2,0$ , т. е. ЭО меняется лишь для первых членов ряда. Поскольку изменение ЭО с длиной углеродной цепочки незначительно, невелико и влияние  $n_c$  на экстракцию прометия гомологами ДАМ. У первых гомологов ЭО уменьшается с длиной цепочки и экстракция возрастает; далее преобладает действие энтропийных и стерических факторов, что приводит к максимуму при  $n_c = 4$ , т. е. у ДАП (табл. 16). По сравнению с минимальной константой экстракции прометия гомологами максимальная возрастает в 12 раз ( $\Delta \lg K_{\text{ex}}^{-\text{Pm}} = 1,07$ ). Наоборот, изменение природы радикала связано с большим изменением ЭО и экстракционной способности, что и наблюдается у пары ДАМ-ДАЭ ( $\bar{K}_{\text{ex}}^{-\text{ДАМ}} / \bar{K}_{\text{ex}}^{-\text{ДАЭ}} = 2,64 \cdot 10^2$ ,  $\Delta \lg K_{\text{ex}}^{-\text{Pm}} = 2,43$ ). Группа Н меняет класс соеди-

нения, если связана непосредственно с реакционным центром молекулы. Здесь уместно сослаться на классические примеры кардинального изменения свойств соединений при замене атомов водорода воды или аммиака углеродными радикалами. У ДАМ и ДАЭ влияние заместителя на электронную плотность на атоме кислорода обеих карбонильных групп опосредовано через центральный углеродный атом. Поэтому введение радикала вместо атома водорода изменяет экстракционную способность не так сильно, как у соединений с непосредственно присоединенными к реакционному центру заместителями, например, простых эфиров по сравнению со спиртами или у аминов различных классов (первичных, вторичных, третичных).

При экстракции из 0,2 М раствора перхлората натрия меченных прометием  $1 \cdot 10^{-6}$  М некоторых РЗЭ  $5 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  М растворами ДАМ в дихлорэтано концентрационные константы возрастают с увеличением порядкового номера элемента-носителя.

Элемент	Лантан	Церий	Празеодим	Неодим	Самарий	Лютеций
$\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Me}} 10^{-10}$	2,9	3,5	3,4	3,7	3,9	6,1

Симбатная зависимость между этими величинами согласуется с наблюдением о потере индивидуальных свойств индикаторных количеств прометия в присутствии значительного избытка другого РЗЭ. Указанное свойство прометия дает возможность рассматривать его как модельный элемент и распространить закономерности его экстракции на всю группу лантаноидов.

Количественный подход оказался весьма плодотворным и для интерпретации влияния природы высаливателя на экстракцию РЗЭ диантипирилалканами. Благодаря постоянству состава извлекающихся в различных системах катионных хелатов РЗЭ –  $(\text{ML}_3\text{X}_3)$ , аналогично вычислены концентрационные константы экстракции прометия ДАМ.

Анион	$\text{ClO}_4^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{I}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$
$\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{Pm}}$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$5,1 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^4$	$5,0 \cdot 10^2$
$\tilde{K}_{\text{ex}}^{\text{HX}} (\mu=0,2)$	$5,3 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	61	12	0,76
$\Delta G_{\text{X}}^-$ кДж/моль	-209	-255	-268	-289	-301	-331

Сопоставление значений  $lg\tilde{K}_{ex}^{Pm}$  и энергии гидратации аниона привело к установленной между ними удовлетворительной корреляции:

$$lg\tilde{K}_{ex}^{Pm} = 29,7 + 0,083 \Delta G_X^-; r=0,98; s=0,67.$$

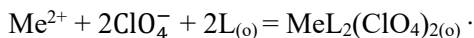
Существование такой корреляции можно было ожидать, исходя из теоретических представлений о механизме взаимодействия реагентов группы ДАМ с протоном и жесткими, по Пирсону, катионами металлов. Между протоном и ионом металла, как кислотой Льюиса, нет принципиальной разницы. Поэтому реакция реагентов с жестким катионом сводится к кислотно-основному взаимодействию. Протонированный  $LN^+$  и комплексный  $PmL_3^{3+}$  катионы отличаются только величиной заряда, поэтому при их экстракции высаливатели оказывают одинаковое действие. Поскольку имеется корреляция между  $lg\tilde{K}_{ex}^{HX}$  и  $\Delta G_X^-$ , то и при экстракции РЗЭ будет линейная зависимость. Это предположение нашло экспериментальное подтверждение. О единстве механизма экстракции минеральных кислот и соответствующих солей прометия диантипирилметаном свидетельствует корреляция между их константами экстракции. Рассчитанная по методу наименьших квадратов линейная зависимость выражается уравнением:

$$lg\tilde{K}_{ex}^{Pm} = 2,8 + 1,6lg\tilde{K}_{ex}^{HX}; r = 0,97; s = 0,80.$$

Прометий служит модельным элементом, поэтому есть резон говорить об общем механизме экстракции кислот и солей лантаноидов и определяющем влиянии энергии гидратации на степень извлечения. По всей вероятности, таким же закономерностям подчинена экстракция иттрия и скандия, для которых наряду с РЗЭ характерно постоянство состава извлекающихся катионных хелатов –  $ML_3X_3$ , чего нельзя сказать об элементах подгруппы титана. Последние способны извлекаться и в виде ацидокомплексов, например, из нитратных тиоцианатных растворов.

Из перхлоратных растворов ДАМ эффективно извлекает не только жесткие, но и мягкие катионы металлов. Возможность количественного описания экстракции последних показана на примере цинка (II) и свинца (II). Рас-

пределение макроколичеств (0,1-0,4 М) перхлоратов цинка и свинца между водной фазой с  $pH_{исх}$  соответственно 5,5 или 4,4 и 0,04 М раствором ДАМ в дихлорэтано при условии, когда  $C_{H^+} \ll C_L$  и  $C_{H^+} \ll C_{Me2^+}$  можно описать уравнением:



При этом извлечением хлорной кислоты можно пренебречь и записать выражение для константы равновесия реакции экстракции в виде формулы:

$$\bar{K}_{ex}^{Me} = \frac{D}{4(C_{lucx} - 2C_K)^2(CMe_{ucx}^{2+} - C_K)^2},$$

$C_K$  – равновесная концентрация комплекса  $MeL_2(ClO_4)_2$  или металла в органической фазе.

Необходимые для вычисления  $\bar{K}_{ex}^{Me}$  по формуле

$$\tilde{K}_{ex}^{Me} = \bar{K}_{ex}^{Me} / \gamma_{\pm}^3$$

значения среднеионных коэффициентов активности перхлоратов цинка и свинца в их водных растворах приведены в справочнике [33]. Исходные данные и результаты расчетов  $\tilde{K}_{ex}^{Me}$  и  $\bar{K}_{ex}^{Me}$  сведены в табл. 18 и 19.

Таблица 18. Значения  $\tilde{K}_{ex}^{Me}$  и  $\bar{K}_{ex}^{Me}$  перхлората цинка ( $pH_{равн.}$  6,0-6,4) 0,04 М раствором ДАМ в дихлорэтано

$C_{Zn, исх.}, M$	$C_{Zn, орг.ф.}, M$	$D \cdot 10^2$	$\tilde{K}_{ex}^{Zn} \cdot 10^{-3}$	$\bar{K}_{ex}^{Zn} \cdot 10^{-4}$
$9,75 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	8,33	4,1	2,1
$9,75 \cdot 10^{-2}$	$7,75 \cdot 10^{-3}$	8,64	4,5	2,2
$9,75 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-3}$	7,34	3,1	1,6
$1,95 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	7,24	2,9	1,6
$1,95 \cdot 10^{-1}$	$1,38 \cdot 10^{-2}$	7,63	3,8	2,1
$1,95 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	7,44	3,3	1,8
$2,93 \cdot 10^{-1}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	5,85	3,3	1,8
$2,93 \cdot 10^{-1}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	5,85	3,3	1,8
$3,90 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	4,70	3,4	1,7
$3,90 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	4,70	3,4	1,7
Среднее значение ( $n=10, P=0,95$ )				$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^4$

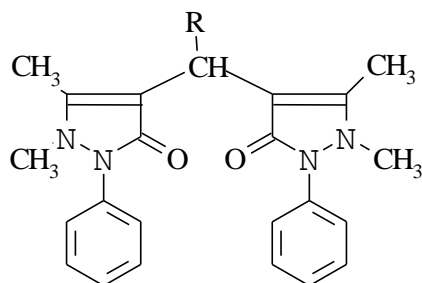
При изучении реакций комплексообразования в растворах руководствуются принципом постоянной ионной силы Брэнстеда, который утверждает,

что коэффициенты активности всех растворенных веществ, если доля их невелика от общей концентрации электролита, постоянны при постоянной общей концентрации электролитов. Согласно Брэнстеду, коэффициенты активности солей меди, цинка, кадмия, свинца, марганца при большом избытке перхлората в их разбавленных растворах будут постоянны, что использовано для оценки эффективных констант экстракции меди, кадмия, марганца на основе результатов определения их концентрационных констант экстракции.

Таблица 19. Константы экстракции перхлората свинца ( $pH_{\text{равн.}} 5,0-5,5$ ) 0,04 М раствором ДАМ в дихлорэтано

$C_{Pb, \text{исх.}},$ $M \cdot 10$	$C_{Pb, \text{орг.ф.}},$ $M \cdot 10^2$	$D \cdot$	$\tilde{K}_{ex}^{Pb} \cdot 10^{-3}$	$\tilde{K}_{ex}^{Pb} \cdot 10^{-4}$
1,16	1,15	$1,10 \cdot 10^{-1}$	8,8	6,1
1,16	1,15	$1,10 \cdot 10^{-1}$	3,8	6,1
1,16	1,18	$1,12 \cdot 10^{-1}$	9,4	6,5
1,45	1,30	$9,89 \cdot 10^{-2}$	7,3	5,5
2,02	1,45	$7,72 \cdot 10^{-2}$	4,5	4,0
2,02	1,48	$7,91 \cdot 10^{-2}$	5,3	4,6
2,02	1,48	$7,91 \cdot 10^{-2}$	5,3	4,6
2,89	1,69	$6,21 \cdot 10^{-2}$	5,5	5,3
2,89	1,68	$6,17 \cdot 10^{-2}$	5,1	4,9
2,89	1,67	$6,12 \cdot 10^{-2}$	4,8	4,6
4,34	1,82	$4,37 \cdot 10^{-2}$	4,8	4,9
Среднее значение ( $n=10, P=0,95$ )				$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^4$

По аналогичной методике изучено влияние строения производных ДАМ на их экстракционную способность на примере извлечения перхлоратов цинка и свинца.



$R = H$  (ДАМ),  $CH_3$  (ДАЭ),  $n-C_3H_7$  (ДАБ),  
 $n-C_6H_{13}$  (ДАГ),  $C_6H_5$  (ФДАМ),  
 $4-CH_3O-C_6H_4$  (4- $CH_3O$ -ФДАМ),  
 $4-Br-C_6H_4$  (4-Br-ФДАМ)

В табл. 20 представлены результаты расчета эффективных констант экстракции различными реагентами.

Таблица 20. Значения  $\lg \bar{K}_{ex}$  перхлоратов цинка и свинца растворами  
диантипирилалканов в дихлорэтано

$M^{2+}$	ДАМ	ДАЭ	ДАБ	ДАГ	ФДАМ	п-Br-ФДАМ	п-CH <sub>3</sub> O-ФДАМ
Zn <sup>2+</sup>	4,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,95 ± 0,08	2,42 ± 0,06
Pb <sup>2+</sup>	4,7 ± 0,1	3,3 ± 0,2	3,4 ± 0,3	3,3 ± 0,3	4,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,13 ± 0,04

Для диантипирилалканов отсутствует корреляция между длиной алкильного радикала и экстракционной способностью. Максимальную экстракцию цинка и свинца обеспечивает ДАМ. Введение в молекулу метильного радикала резко ухудшает экстракционные свойства. Дальнейшее увеличение длины заместителя практически не влияет на экстракционную способность реагентов.

В случае производных ФДАМ наблюдается корреляция между значениями констант экстракции и  $\sigma$ -константами Гаммета заместителей в фенильном радикале.

Для цинка:

$$\lg \bar{K}_{ex} = -0,947 \cdot \sigma + 2,14 \quad (r = -0,9873).$$

Для свинца:

$$\lg \bar{K}_{ex} = -1,475 \cdot \sigma + 4,69 \quad (r = -0,9782).$$

Влияние заместителей в метиленовой группе производных ДАМ может быть объяснено по результатам полуэмпирического расчета строения реагентов методом РМЗ. В случае незамещенного ДАМ комплекс с цинком имеет тетраэдрическое строение. Донорные атомы кислорода расположены в вершинах тетраэдра, внутри которого располагается атом цинка.

Введение в молекулу ДАМ метильного радикала приводит к изменению пространственного строения образующегося комплекса. Комплекс из тетраэдрического превращается в плоский, менее характерный для атомов цинка. В этом случае атом комплексообразователь – цинк и атомы кислорода – координационные центры лигандов лежат практически в одной плоскости. Аналогичное, плоское строение имеет комплекс цинка с ФДАМ.

Производные ДАМ проявляют максимальную экстракционную способность в растворах дихлорэтана. При переходе к хлороформу экстракция элементов падает. Для цинка значение  $\lg \bar{K}_{ex}$  при использовании раствора ДАМ в хлороформе равно  $0,9 \pm 0,3$ , для свинца –  $1,9 \pm 0,2$ . В случае ДАГ значение  $\lg \bar{K}_{ex}$  уменьшается до  $0,5 \pm 0,1$  и  $0,7 \pm 0,2$  для цинка и свинца соответственно.

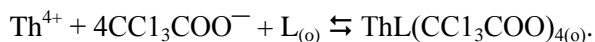
Этот вывод, о большей эффективности дихлорэтана как разбавителя, был подтвержден на примере экстракции урана (VI) из перхлоратных растворов. Значение десятичного логарифма эффективной константы экстракции  $UO_2L_2(ClO_4)_2$  в хлороформ составило для ДАМ и ДАГ соответственно  $6,4 \pm 0,8$  и  $7,5 \pm 1,7$ . В случае дихлорэтана эти значения выше –  $8,6 \pm 1,1$  и  $8,8 \pm 1,2$ . В случае хлороформа, по-видимому, наблюдается частичное блокирование карбонильных групп реагента за счет образования водородной связи.

В соответствии с величиной  $\bar{K}_{ex}$  из перхлоратных растворов двухзарядные катионы располагаются в ряд экстрагируемости  $Pb > Cu > Zn > Mn > Cd$ , который сохраняется при замене ДАМ на ДАГ.

Катионы	$Cu^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Mn^{2+}$
$\bar{K}_{ex}^{ДАМ}$	$2,1 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^3$
$\bar{K}_{ex}^{ДАГ}$	$2,0 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^2$	$4,1 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$

Уменьшение при этом эффективных констант свидетельствует о меньшей экстракционной способности гомологов по сравнению с ДАМ.

Влияние строения производных ДАМ на их экстракционную способность изучено также на примере экстракции жесткого катиона  $Th^{4+}$  из трихлорацетатных растворов. Процесс экстракции можно описать следующим уравнением:



Если не принимать во внимание комплексообразование тория с трихлорацетат-ионами и переход реагента в водную фазу, то на основании урав-



нения экстракции тория, условная константа экстракции рассчитывается по следующей формуле:

$$K_{ex} = \frac{D_{Th}}{C_X^4 C_L} \quad (1)$$

$$\text{или } \lg K_{ex} = \lg D_{Th} - 4 \lg C_X - \lg C_L,$$

$$\text{где } D_{Th} = \frac{C_K}{C_{Th}};$$

$$C_X = C_{X_{исх}} - 4C_K;$$

$$C_L = C_{L_{исх}} - C_K,$$

$C_L$  и  $C_{L_{исх}}$  – равновесная и исходная концентрации реагента в экстрагенте, М;

$C_{Th}$  – равновесная концентрация тория в водной фазе, М;

$C_K$  – равновесная концентрация комплекса в экстракте, М;

$C_X$  и  $C_{X_{исх}}$  – равновесная и исходная концентрации трихлорацетат-иона;

$D_{Th}$  – коэффициент распределения элемента.

Для исключения параллельной экстракции трихлоруксусной кислоты процесс проводили при  $pH > 3$ .

Методом сдвига равновесия изучена экстракция микроколичеств (130 мкг) тория. Для расчета коэффициентов уравнения прямой

$$\lg D_{Th} = a \lg C_L + b \quad (2)$$

и их статистических параметров использован метод наименьших квадратов (табл. 21). Поскольку

$$b = \lg K_{ex} C_X^4, \quad (3)$$

то легко рассчитать константу экстракции тория.

Значения констант экстракции микроколичеств тория ДАМ и его производными, представленные в табл. 21, рассчитаны по формулам (1) и (3).

Таблица 21. Значения коэффициентов уравнения (2) и констант экстракции тория производными ДАМ, рассчитанные по уравнениям (1) и (3) ( $m_{Th} = 130$  мкг;  $C_{CCl_3COONa} = 0,5$  М;  $pH = 3,3$ ; объем фаз по 20 мл)

Экстрагент	Параметры уравнения (2)					$lgK_{ex}$	
	a	b	r	S	$S_a$	по (1)	по (3)
ДАМ в $C_2H_4Cl_2$	1,025	3,971	0,996	0,069	0,041	5,127	5,173
МетилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	1,033	2,906	0,998	0,035	0,025	4,021	4,107
ЭтилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	0,996	2,637	0,998	0,045	0,033	3,857	3,841
ПропилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	1,028	2,667	0,998	0,050	0,039	3,816	3,871
БутилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	0,969	2,492	0,999	0,020	0,016	3,771	3,695
АмилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	0,919	2,547	0,985	0,095	0,075	3,975	3,751
ГексилДАМ в $C_2H_4Cl_2$	0,934	2,511	0,987	0,060	0,029	3,885	3,715
ДАМ в $CHCl_3$	0,993	2,765	0,998	0,029	0,019	3,991	3,969
МетилДАМ в $CHCl_3$	1,138	2,439	0,996	0,051	0,039	3,340	3,143

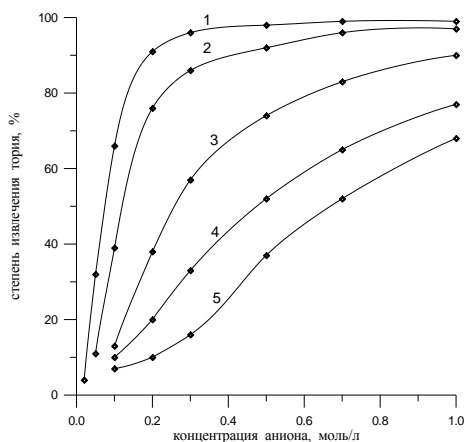


Рис. 32. Влияние природы аниона на степень извлечения 0,01 М Th 0,1 М раствором ДАМ в  $C_2H_4Cl_2$ . 1 –  $CCl_3COO^-$ ; 2 –  $CH_2ICOO^-$ ; 3 –  $CH_2BrCOO^-$ ; 4 –  $CH_2ClCOO^-$ ; 5 –  $CF_3COO^-$  ( $pH\ 3,55$ )

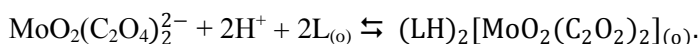
Максимальной экстракционной способностью обладает ДАМ. Увеличение длины алкильного радикала у центрального углеродного атома приводит к снижению значений  $K_{ex}$ , однако, начиная с этильного радикала, влияние длины заместителя на экстракционные свойства практически отсутствует.

Влияние природы галоидацетата на экстракцию тория раствором ДАМ в дихлорэтане представлено на рис. 32. Из рисунка следует, что на степень извлечения элемента

влияет размер и энергия гидратации аниона, но не сила соответствующей кислоты, экстракция которой, наоборот, подавляет извлечение элемента.

### **Экстракционная способность диантипирилалканов при извлечении ацидокомплексов металлов.**

Экстракционная способность диантипирилалканов в отношении ацидокомплексов оценена по условным константам экстракции оксалатного комплекса молибдена, который в отсутствии минеральных кислот извлекается по уравнению:



Расчет условной константы экстракции молибдена при использовании в качестве экстрагента хлороформного раствора ДАМ произведен по данным табл. 22.

Таблица 22. Экстракция  $1,25 \cdot 10^{-4}$  М молибдена (VI) из 0,5 М раствора щавелевой кислоты хлороформным раствором ДАМ

$C_{\text{исх}} \text{ ДАМ,}$ $\text{M} \cdot 10^{-4}$	2,5	3,0	3,5	3,7	4,0	5,0	6,22	6,25	
$D_{\text{Mo}}$	0,41	0,59	0,72	0,89	0,96	1,27	1,94	2,13	
$K_{\text{ex}}^{\text{усл}} \cdot 10^{-4}$	4,7	4,7	4,2	4,6	4,3	3,6	3,6	3,9	$K_{\text{cp}}=4,2 \cdot 10^4$

Необходимые для вычисления условных констант экстракции молибдена гомологами значения коэффициентов распределения молибдена получены при концентрации гомологов в хлороформе  $(2-6) \cdot 10^{-3}$  М, что на порядок меньше рабочей концентрации ДАМ.

Реагент	ДАМ	ДАЭ	ДАПр	ДАБ	ДАП	ДАГ	ДАО
$\lg K_{\text{ex}}^{\text{усл}}$	4,62	6,72	6,75	6,79	6,94	6,84	6,73

Здесь, как и в случае катионных комплексов, наблюдается резкое различие в экстракционной способности ДАМ и ДАЭ и незначительное в ряду гомологов. Зависимость  $\lg K_{\text{ex}}^{\text{усл}}$  от  $n_{\text{C}}$  радикала имеет максимум  $n_{\text{C}} = 4$ , т. е. ДАП обладает максимальной экстракционной способностью среди гомологов. Главное отличие при сравнении с экстракцией катионных комплексов

состоит в перемене места ДАМ в ряду реагентов, если расположить их в соответствии с экстракционной способностью. При извлечении катионных комплексов ДАМ занимает первое место в таком ряду, а при экстракции ацидокомплексов – последнее.

Диантипирилалканы в зависимости от условий проявляют себя как основные или нейтральные реагенты. Представляло интерес сравнить полноту извлечения ацидокомплексов гомологами ДАМ и типичным третичным амином – триоктиламином (ТОА), а также координационно сольватированных солей металлов диантипирилметном и типичным нейтральным реагентом – трибутифосфатом (ТБФ).

Полученные при экстракции малорастворимых галогенидов серебра и свинца результаты свидетельствуют о том, что ДАГ является более мощным реагентом, чем ТОА.

Из табл. 23 видно, что ДАГ количественно извлекает серебро независимо от природы вводимого лиганда в широком интервале концентраций ионов водорода, причем восходящая ветвь кривой экстракции иодидных комплексов сдвинута в область минимальной, а хлоридных комплексов – максимальной кислотности. Максимальная степень извлечения серебра ТОА составляет 89% из иодидных растворов, 73,4 и менее 0,5% соответственно из тиоцианатных, бромидных и хлоридных растворов при 0,5 М КХ. Изучение влияния концентрации лиганда в условиях 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  показало, что при одинаковом мольном избытке NaX степень извлечения возрастает при последовательном переходе от хлоридных к бромидным, тиоцианатным, иодидным комплексам серебра. Уже 5-кратного избытка иодид-ионов достаточно для извлечения более 99% серебра хлороформным раствором ДАГ. Такая же высокая степень извлечения достигается при 10-кратном избытке тиоцианата и 20-кратном избытке бромидов. В случае ТОА даже при 100-кратном избытке хлорид- и бромид-ионов степень извлечения не превышает 2 и 4%. Экстракция ТОА тиоцианатных и иодидных комплексов проходит через максимум, равный 73 и 89%.

Таблица 23. Влияние кислотности и концентрации лиганда на степень извлечения (%) 0,0125 М серебра 0,125 М раствором ДАГ или ТОА в хлороформе

Концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , М	0,5 М КХ							
	ДАГ				ТОА			
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$
0,005	1,5	12	32	15	0,5	0,5	–	–
0,05	12	98	99	97	0,5	0,5	80	65
0,25	72	99	99	98	0,5	3,1	84	69
0,5	98	99	99	98	0,5	3,6	86	71
1,0	99	99	99	98	0,5	4,0	89	73
1,5	99	99	99	98	0,5	2,5	89	65
2,0	99	99	99	97	0,5	2,0	88	64
3,0	98	99	99	93	0,5	1,0	87	63
4,0	86	99	99	88	0,5	0,5	–	–

Отношение концентраций $\text{NaX} : \text{Ag}$	1 М $\text{H}_2\text{SO}_4$							
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$
5	28	64	99	98	0,5	0,5	30	12
10	53	98	99	99	0,5	3,0	60	45
20	93	99	99	99	1,3	3,5	86	60
40	99	99	99	98	1,5	4,0	89	73
80	99	99	98	36	1,3	4,0	52	28
100	98	99	94	23	1,0	4,0	30	13

Таблица 24. Зависимость степени извлечения (%) 0,0125 М серебра от концентрации реагента (1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 М  $\text{NaX}$ )

Отношение концентраций ДАГ : Ag	Лиганд				Отношение концентраций $\text{NaF} : \text{Ag}$	Лиганд			
	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$		$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{SCN}^-$
1	12	16	20	18	10	0,5	4,0	89	73
2	28	33	98	21	20	5,3	12	98	98
3	40	58	99	24	40	21	49	99	99
5	72	98	99	52	80	77	81	99	99
10	99	99	99	98	100	87	99	99	99

Из данных табл. 24 следует, что для количественной экстракции (99%) иодидных комплексов серебра достаточно 3-кратного мольного избытка ДАГ, а в остальных системах – 10-кратного избытка. Для достижения таких же показателей при использовании ТОА требуется увеличить его концентрацию примерно на порядок по сравнению с концентрацией ДАГ.

Степень извлечения серебра 0,125 М раствором ТОА в хлороформе максимальна из смеси 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,5 М NaX. Однако при оптимальном для ТОА составе водной фазы степень извлечения серебра третичным амином меньше, чем ДАГ, что свидетельствует о преимуществе последнего перед ТОА. Действительно, количественную экстракцию серебра из бромидных, иодидных, тиоцианатных растворов обеспечивают лишь концентрированные (0,5-1,25 М) растворы ТОА в отличие от разбавленных (0,05-0,125 М) растворов ДАГ в хлороформе. Количественная экстракция серебра ТОА из хлоридного раствора так и не была достигнута, хотя 0,125 М раствор ДАГ полностью переводит серебро в органическую фазу.

Кривые экстракции 0,0125 М, свинца, добавляемого к раствору  $\text{HCl}$  в виде водного раствора растворимого нитрата, 0,125 М дихлорэтановыми растворами ДАГ и ТОА имеют максимум (99 и 43% соответственно) при кислотности водной фазы 2 М по  $\text{HCl}$ . В бромидной и иодидной системах изучена экстракция свинца в зависимости от кислотности ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) при постоянном содержании лиганда (0,5 М  $\text{KBr}$  или  $\text{KI}$ ). Степень извлечения бромидных комплексов проходит через максимум в условиях 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , равный 97 и 20% при использовании ДАГ и ТОА. Иодидные комплексы количественно экстрагируются раствором ДАГ при  $\text{pH} \leq 3$ , раствором ТОА при  $\text{pH} \leq 1$ . Увеличение концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в водной фазе до 4 М не сказывается на полноте извлечения иодидных комплексов свинца обоими реагентами. Несмотря на различную природу реагентов в каждой системе оптимальный состав водной фазы практически одинаков, что свидетельствует об аналогичном действии водной фазы на экстракцию свинца как ДАГ, так и ТОА. Отмеченная особенность проявляется в однотипной форме кривых распределения; они расположены одна над другой, как в хлоридной системе, или несколько сдвинуты относительно друг друга по шкале  $\text{pH}$ , как в иодидной системе. В связи с этим облегчается сравнение реагентов, которое можно провести фактически при любом составе водной фазы. Отсюда следует, что уже сами зависимости  $R_{\text{Рб}}$  от  $C_{\text{H}^+}$  при  $C_{\text{L}}=\text{const}$  дают возможность говорить о большей мощности

ДАГ по сравнению с ТОА. Этот факт подтверждают эксперименты по влиянию концентрации реагентов на переход свинца в органическую фазу. Для извлечения более 95% свинца из смесей 2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с 1,25 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1,25 М  $\text{KBr}$  или 0,5 М  $\text{KI}$  достаточно 10-, 2- и 0,7-кратного избытка ДАГ. В этих условиях экстракция элемента ТОА составляет соответственно 15, 30, 10% или же при  $R=50\%$  концентрация ТОА превышает концентрацию ДАГ в 10-20 раз.

Сравнение ДАМ и ТБФ как нейтральных реагентов проведено на примере экстракции трихлорацетата скандия и перхлората цинка, кадмия, свинца, марганца. В то время как 0,1 М раствор ДАМ в хлороформе переводит 99% скандия из 0,5 раствора трихлорацетата натрия в органическую фазу, хлороформный раствор и ТБФ такой же концентрации экстрагируют лишь 6% скандия, а неразбавленный ТБФ – только 80%. ДАМ превосходит ТБФ по способности экстрагировать двухзарядные катионы в присутствии перхлорат-ионов. Хотя кривые экстракции 0,01 М элементов ДАМ и ТБФ однотипны (имеют совпадающую область постоянных значений  $D$ , которые уменьшаются при увеличении  $\text{pH}$  за счет гидролиза ионов металлов и при уменьшении  $\text{pH}$  из-за конкурентной экстракции хлорной кислоты), но все же 0,1 М ДАМ в дихлорэтано является более мощным экстрагентом, чем неразбавленный ТБФ, так как при  $\text{pH}_{\text{опт.}}$  первый извлекает 86% цинка, 77% кадмия, 99% свинца, 85% марганца из 0,5 М раствора перхлората натрия, а второй – 46, 68, 64 и 70% соответственно. Правда, сравнение бидентатного ДАМ с монодентатным ТБФ не совсем корректно.

На экстракционную способность диатипирилалканов большее влияние оказывает замена атома водорода углеводородным радикалом (изменение природы заместителя), чем его длина, что соответствует современным теоретическим представлениям, согласно которым экстракционная способность реагентов в большей степени зависит от природы заместителя у реакционного центра, чем от изменений в углеводородной цепочке заместителя.

В отношении экстракционной способности ДАМ превосходит гомологи при экстракции катионных комплексов, исключая комплексы титана, циркония, гафния состава  $MeLCl_4$ , и уступает гомологам при извлечении ацидокомплексов. В этом случае максимум экстракционной способности проявляет ДАП. Дело в том, что молекулярная форма ДАМ образует с ионами металлов более устойчивые комплексы, которые лучше экстрагируются. В ионных ассоциатах с ацидокомплексами реагенты находятся в протонированной форме, поэтому экстракционная способность определяется их кислотно-основными свойствами. Как более слабое основание ДАМ уступает гомологам при экстракции ацидокомплексов.

Количественный расчет экстракционных равновесий позволил уплотнить информацию, которая представлена в виде корреляционных зависимостей. На основе одной из них сделан вывод о единстве механизма экстракции минеральных кислот и соответствующих им солей лантаноидов.

При извлечении минеральных кислот и комплексных металлокислот диантипирилалканы имеют много общего с третичными аминами. Гомологи (ДАГ, ДАД) являются более мощными реагентами, чем ТОА. При реализации координационного механизма экстракции элементов ДАМ аналогичен бидентатным фосфорорганическим соединениям — диоксидам алкилендифосфинов. Благодаря бифункциональности диантипирилалканы способны извлекать в составе катионных комплексов и ионных ассоциатов в сумме до 50 элементов, что делает их весьма перспективными реагентами.

### **2.1.3. Трехфазные экстракционные системы с диантипирилалканами**

Имеются сведения о многочисленных трехфазных системах с диантипирилалканами. Теоретической основой трехфазной экстракции диантипирилалканами стал метод физико-химического анализа тройных и четверных модельных систем. Знание топологии изотерм растворимости, отражающих все особенности протекающих в системах процессов при изменении концен-



трации компонентов позволяет, исходя из конкретных задач, рекомендовать оптимальный состав экстрагента для эффективного концентрирования микроэлементов в третьей фазе или избежать расслаивания экстракта, осложняющего разделение макроколичеств элементов. Водная фаза практически не влияет на размер и форму полей изотерм растворимости, а служит только поставщиком кислот, солей или комплексов металлов, при извлечении которых образуются соединения, способные вызвать расслаивание экстракта, поэтому эксперимент был ограничен изучением модельных систем, в которых водная фаза отсутствовала.

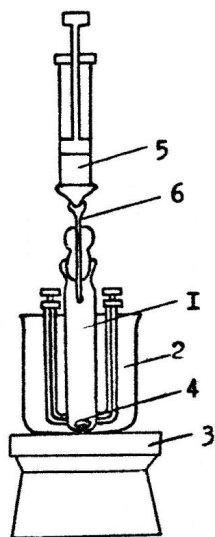


Рис. 33. Прибор для изотермического титрования (обозначения в тексте)

Границы области расслоения определялись методом изотермического титрования, фазовые переходы регистрировались визуально. Составы равновесных жидких фаз, а также насыщенных в отношении кристаллов растворов определялись методом сечений в сочетании с рефрактометрией. Положение критической точки изотермического растворения на бинадальной кривой устанавливалось с помощью правила В. Ф. Алексеева.

В большинстве случаев в качестве измеряемого свойства использовалась электропроводность, поскольку соли и комплексы диантипирилметана ведут себя в органических растворителях как достаточно сильные электролиты. Положение бинадали на концентрационном треугольнике находилось изотермическим титрованием гетерогенных смесей двух компонентов гомогенизатором. Титрование проводилось в пробирке или ячейке 1 для измерения электропроводности с пришлифованной пробкой, которая помещалась в термостат 2 (рис. 33). Для термостатирования использовался нагреватель 3 электромагнитной мешалки, работа которого управлялась контактным термометром. Растворы перемешивались

вались магнитной мешалкой 4. Титрант вводился с помощью шприца 5, для чего игла 6 шприца вклеивалась в стеклянную пробку. Общая масса анализируемой смеси составляла 2,0000–5,0000 г, масса капли титранта – 0,0120–0,0200 г, поэтому относительное стандартное отклонение определений не превышало 0,01.

Состав равновесных жидких фаз утанавливался методом сечений в сочетании с измерением низкочастотной или высокочастотной проводимости растворов. Для определения направления конод в ячейке готовилась смесь с заданным соотношением «инертного» растворителя и соли ДАМ, затем шприцем вводился гомогенизатор, количество которого определялось взвешиванием ячейки. Смесь термостатировалась при перемешивании; после разделения фаз измерялась в основном электропроводность нижнего слоя.

Электропроводность обогащенного солью ДАМ слоя изменялась в зависимости от его состава значительно больше, чем верхнего, что обеспечивало повышение чувствительности измерений и правильности установления состава равновесных фаз.

Проводимость растворов измерялась кондуктометром, с пределами измерений от 0,1 мкСм до 0,5 См, активное сопротивление ячейки регистрировалось с помощью моста переменного тока. Сосуды для термостатирования с впаянными платиновыми электродами служили одновременно измерительными ячейками.

Для высокочастотных измерений использовалась емкостная ячейка с наружными кольцевыми электродами. Положение электродов относительно сосуда регулировалось по высоте, что позволяло выбирать для измерения из всей пробы ее небольшой объем.

Кривые кристаллизации находились методом сечений в сочетании с кондуктометрией или высокочастотными измерениями. Высокочастотный метод более удобен, поскольку при бесконтактных измерениях твердая фаза не экранировала рабочую поверхность электродов, что исключало погрешность в определении электрических свойств насыщенных растворов. Мето-

дика установления состава равновесных фаз в герметизированных сосудах устраняла трудности экспериментального характера, связанные с потерей летучих веществ при отборе проб для измерения физических свойств или на анализ. Состав кристаллизующихся фаз определялся аналитически. Таким образом, наряду с традиционными методами снятия изотерм растворимости применялся метод сечений в сочетании с измерениями низкочастотной и высокочастотной проводимости, позволивший исключить отбор проб при работе с летучими компонентами.

При изучении растворимости при 20°C 15 соединений группы ДАМ в 16 органических растворителях различной природы не наблюдалось ни одного случая расслаивания при насыщении растворителя реагентом до появления твердой фазы.

Изотермы растворимости при 20°C свободных оснований – ДАМ в смесях хлороформа с бензолом и ДАГ в смесях хлороформ – бензол (гексадекан), бензол (хлорбензол) – гексадекан представляют непрерывные плавные кривые, приближающиеся в случае ДАМ и, соответственно, ДАГ к бензольной или гексадекановой вершине концентрационного треугольника. Расслаивание и какие-либо сольваты при этой температуре отсутствуют. Следовательно, введение оснований группы ДАМ в индивидуальные органические растворители или гомогенные смеси растворителей не вызывают их расслаивания при комнатной температуре.

Уже отмечалось, что расслаивание экстракта в системе, содержащей ДАМ, впервые наблюдалось в условиях существования реагента в виде дитиоцианатной соли, поэтому исследована тройная модельная система дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ. Изучено 12 сечений, направление которых указано на рис. 34.

Измерения электрических свойств растворов выполнены на частотах 2,4 и 286,8 МГц. В обоих случаях по данным высокочастотных измерений найдены все элементы диаграммы растворимости: кривая кристаллизации соли, бинадальная кривая и состав равновесных жидких фаз.

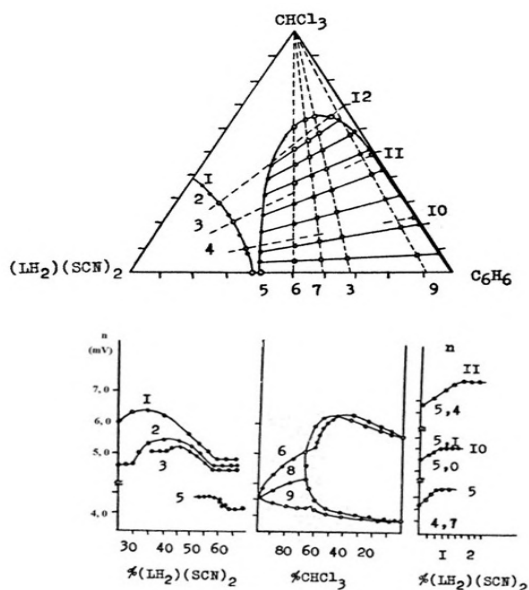


Рис. 34. Фазовые равновесия в системе дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ при 20°C

Для получения более надежных результатов при определении направления конод поля расслоения для сечений 6–9 изучены электрические свойства обоих сопряженных слоев. Функциональные кривые «состав – свойство (показание регистрирующего прибора)», полученные на частоте 286,8 МГц, имеют четко выраженные изломы, что позволяет определить составы насыщенных растворов. На изотерме этой системы при 20°C имеются три поля: 1 – ненасыщенных гомогенных растворов, 2 – двухфазного жидкого равновесия, 3 – двухфазного равновесия кристаллов дитиоцианата ДАМ и насыщенных в отношении их растворов. Область расслаивания начинается со стороны двойной системы бензол – соль и заканчивается в критической точке изотермического растворения К. По отношению к расслаиванию хлороформ играет роль гомогенизатора. Коноды поля двухфазного жидкого равновесия расположены слегка расходящимся веером в сторону двойной системы бензол – хлороформ. Своим продолжением они пересекаются в одной точке Р, находящейся на продолжении стороны треугольника, отвечающей двойной системе бензол – соль, значит, расположение конод этой системы подчиняется правилу Д. Н. Тарасенкова. Близость точки Р к вершине треугольника, отвечающей соли, свидетельствует о том, что в сопряженных слоях соотношение компонентов смеси растворителей почти не изменяется, т. е. расслаивание в процессе экстракции не сопровождается обогащением той или другой органической фазы одним из компонентов смеси растворителей. Это указывает на от-

сутствие преимущественной сольватации соли бензолом или хлороформом, иными словами, на отсутствие химического взаимодействия этих тел с дитиоцианатом ДАМ. Верхний из сопряженных слоев представляет собой насыщенный раствор дитиоцианата ДАМ в бензоле и смесях его с хлороформом. В двойной системе соль – бензол содержание в верхнем слое соли составляет 0,3%. С увеличением концентрации в системе хлороформа до 50% оно остается почти постоянным. Далее содержание соли постепенно возрастает, достигая максимального значения в критической точке К (15,5%). Нижний слой представляет насыщенный раствор бензола и смесей его с формом в дитиоцианате ДАМ, он содержит в двойной системе 59,7% соли. С увеличением концентрации хлороформа концентрация соли уменьшается, достигая минимального значения в критической точке (табл. 25).

Следует отметить хорошее совпадение результатов определений растворимости высокочастотным методом с данными, полученными методами изотермического титрования и сечений в сочетании с рефрактометрией. Однако из-за малой растворимости дитиоцианата ДАМ в верхнем слое измерение его показателя преломления не позволило определить положение соответствующей ветви бинодальной кривой. Благодаря высокой чувствительности высокочастотных измерений удастся уверенно регистрировать момент насыщения, если даже растворимость соли ДАМ не превышает 0,3% (см. рис. 37, функциональные кривые сечений 5, 10, 11). Совпадение изотерм растворимости системы гексанитратоцирконат – и динитрат ДАМ – хлороформ, определенных путем измерения различных физических свойств растворов (показателя преломления и высокочастотной проводимости) также свидетельствует об успехе использования высокочастотного метода для снятия изотерм растворимости тройных проводящих неводных систем.

Таблица 25. Составы (масс. %) равновесных жидких и твердых фаз в системе дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ при 20°C

Верхний слой			Нижний слой		
соль	$C_6H_6$	$CHCl_3$	соль	$C_6H_6$	$CHCl_3$

0,3	99,7	–	59,7	40,3	–
0,3	90,7	9,0	58,0	38,0	4,0
0,3	79,7	20,0	55,5	35,5	9,0
0,4	67,6	32,0	51,5	32,0	16,5
0,4	56,1	43,5	47,5	29,0	23,5
0,5	48,0	51,5	42,5	26,0	31,5
1,5	39,5	59,0	38,0	23,0	39,0
4,0	31,5	64,5	31,0	22,0	47,0
Критическая точка			15,5	22,5	62,0
Состав насыщенного раствора, масс. %			Твердая фаза		
соль	$C_6H_6$	$CHCl_3$			
62,5	37,5	–	Дитиоцианат ДАМ		
60,0	32,0	8,0	Дитиоцианат ДАМ		
59,0	26,0	15,0	Дитиоцианат ДАМ		
59,0	18,5	22,5	Дитиоцианат ДАМ		
58,5	13,1	28,4	Дитиоцианат ДАМ		
59,6	8,4	32,0	Дитиоцианат ДАМ		
60,0	4,0	36,0	Дитиоцианат ДАМ		
60,8	–	39,2	Дитиоцианат ДАМ		

Поскольку в системе дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ последний является гомогенизатором области расслаивания, то для эффективного концентрирования элементов в третью фазу для экстракции следовало бы использовать смесь растворителей, обогащенную бензолом. Например, при использовании смеси, состоящей из 90% бензола и 10% хлороформа, третья фаза содержит 58% соли, а органическая – только 0,3%. Однако, несмотря на столь благоприятные условия экстракции элементов в третью фазу, указанную смесь растворителей едва ли рационально применять. Дело в том, что в зависимости от плотности водных и органических растворов при экстракции наблюдаются три варианта расположения фаз:

- 1) органическая сверху, затем третья, водная внизу;
- 2) органическая, водная, третья;
- 3) водная, органическая, третья.

Экстракцию удобно проводить, когда органические фазы находятся внизу, поэтому целесообразно применять смесь бензола с хлороформом в отношении 1:1 по объему. В этом случае концентрация дитиоцианата ДАМ в

третьей фазе по-прежнему высокая (~35%) и располагающаяся внизу третья фаза легко отделяется. Заметим, что объем третьей фазы определяется количеством ДАМ, так как последний превращается при экстракции в дитиоцианат.

Наряду с хлороформом гомогенизацию области расслоения тройной системы вызывают другие растворители, образующие по возрастанию гомогенизирующей способности следующий ряд: бромбензол (81,0) < хлорбензол (71,5) < хлороформ (62,0) < дихлорэтан (33,5) < *n*-октанол (16,3). Цифры в скобках означают процентное содержание гомогенизатора в критической точке изотермического растворения бинодальной кривой при 20°C.

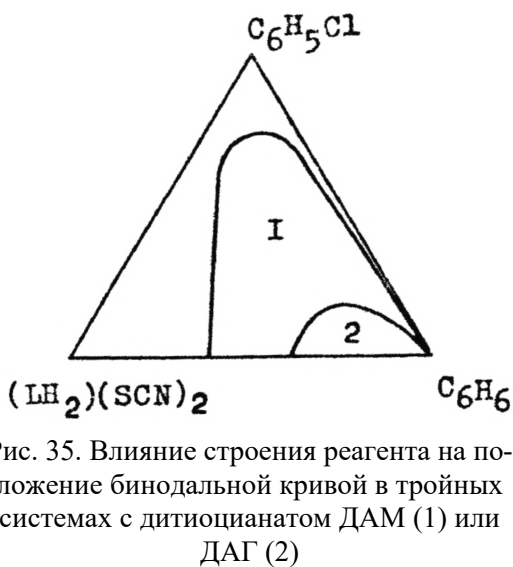


Рис. 35. Влияние строения реагента на положение бинодальной кривой в тройных системах с дитиоцианатом ДАМ (1) или ДАГ (2)

Ввиду большей растворимости гомологов по сравнению с ДАМ в органических растворителях ожидалось сохранение аналогичной зависимости и в отношении растворимости солей. Именно такое положение имеет место в действительности. Как видно из рис. 35, при замене дитиоцианата ДАМ солью ДАГ взаимная растворимость компонентов тройной системы значи-

тельно увеличивается, в результате чего в несколько раз уменьшается площадь поля расслоения и концентрация гомогенизатора хлорбензола в критической точке с 71,5 до 18,0 %.

*Влияние водной фазы на расслаивание экстракта.* Правильность допущения об идентичности процессов расслаивания и гомогенизации в модельных системах и в экстрактах реальных систем подтверждена экспериментально при изучении условно четверных систем с водным компонентом –

2%-ным раствором KSCN в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Присутствие в воде тиоцианата калия и кислоты необходимо для предотвращения гидролиза дитиоцианата ДАМ.

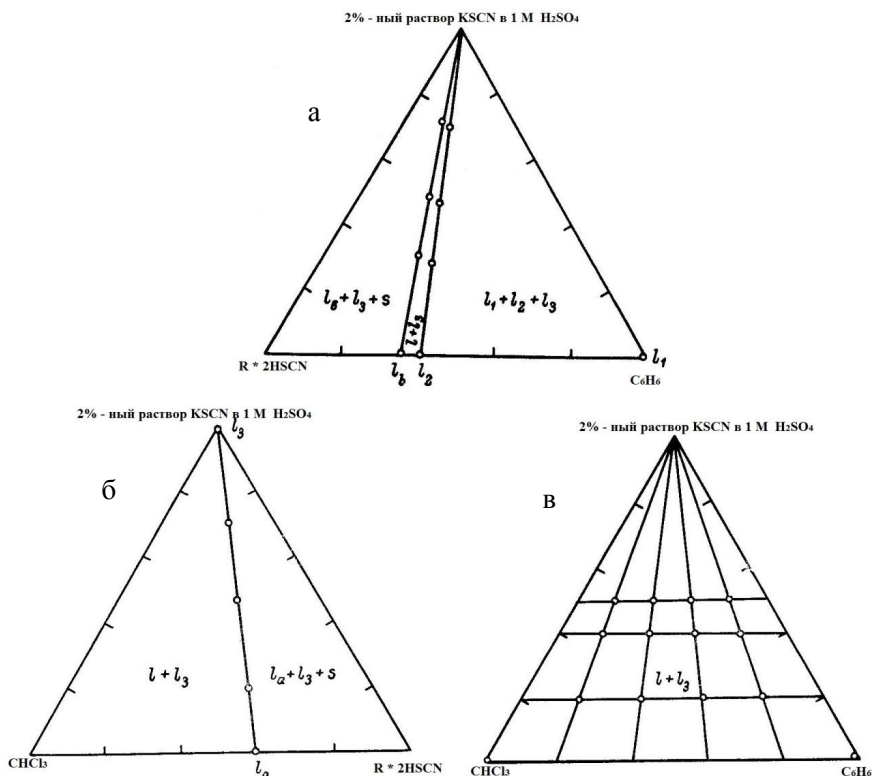


Рис. 36. Изотермы растворимости пограничных тройных систем с водным компонентом при 20°C

Экстракционная система дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ – 2%-ный раствор KSCN в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  складывается из четырех пограничных тройных систем.

1. Система дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ только что подробно описана.
2. Система дитиоцианат ДАМ – бензол – водный компонент с большим по площади полем трехфазного жидкого равновесия (рис. 36а).
3. Система дитиоцианат ДАМ – хлороформ – водный компонент. Предельная конода разграничивает поля трехфазного монотектического и двухфазного жидкого равновесия (рис. 36б).



4. Система хлороформ – бензол – жидкий компонент, на изотерме которой поле двухфазного жидкого равновесия занимает практически всю площадь треугольника состава. Органическая и водная фазы содержат лишь следовые количества друг друга, поэтому коноды пересекаются в вершине треугольника состава, отвечающей водному компоненту (рис. 36в).

Таблица 26. Составы точек бинодальной кривой для разрезов четверной системы с постоянным содержанием водного компонента при 20°C

№ точки	$C_6H_6:(LH_2)(SCN)_2$	$CHCl_3$ , %	Соотношение $CHCl_3: C_6H_6: (LH_2)(SCN)_2$ , %
разрез 1–10% водного компонента			
1	85:15	62,60	65,00:29,75:5,25
2	70:30	62,40	64,80:24,65:10,55
3	50:50	55,10	57,60:21,20:21,20
разрез 2–25% водного компонента			
1	85:15	58,30	65,10:29,66:5,24
2	70:30	58,20	65,00:24,50:10,50
3	50:50	50,10	57,30:21,35:21,35
разрез 3–50% водного компонента			
1	85:15	48,40	65,20:29,60:5,20
2	70:30	48,50	65,30:24,30:10,40
3	50:50	39,90	57,10:21,45:21,45

Результаты, имеющие принципиальное значение, получены при изучении трех разрезов с постоянным содержанием водного компонента 10, 25 и 50 % по отношению к двойной системе дитиоцианат ДАМ – бензол. Соотношение между бензолом и солью в сечениях было постоянным и составляло 85:15, 70:30, 50:50. Трехфазные жидкие смеси титровали хлороформом до исчезновения одной из органических фаз. Из табл. 26 видно, что соотношение хлороформа, бензола и соли в точках бинодальных кривых, взятых в трех разрезах, оказалось постоянным. Клинографические проекции этих точек на основание тетраэдра дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ совпадают и точно ложатся на бинодальную кривую этой системы. Следовательно, состав водного слоя совпадает с вершиной водного компонента тетраэдра.

Для определения положения треугольников трех жидких фаз изучены три сечения с указанным соотношением бензола и соли в разрезах 10, 25 и

50% водного компонента по отношению к четверной системе. В смесях измерялся показатель преломления нижнего слоя в зависимости от содержания бензола. Полученные кривые для всех разрезов совпадают с аналогичными кривыми функциональной зависимости в координатах состав – свойство системы дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ. Следовательно, треугольники жидких фаз внутри тетраэдра образуются путем соединения концевых точек конод с водной вершиной. Объем трех жидких фаз в перспективе представлен на рис. 37. Он начинается на грани дитиоцианат ДАМ – бензол – 2%-ный раствор KSCN в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и заканчивается внутри тетраэдра критической конодой  $\text{l}_3\text{K}$ .

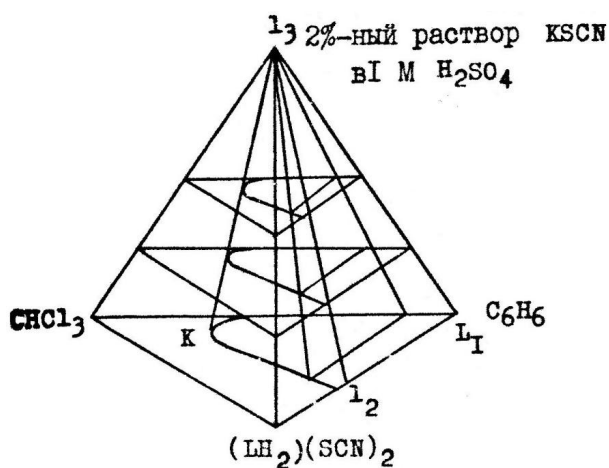


Рис. 37. Схема объема трех жидких фаз условно четверной системы дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ – водный компонент

При замене хлороформа более эффективным гомогенизатором *n*-октанолом образуется другая экстракционная система, фазовые равновесия в которой рассмотрены на основе изучения тройных пограничных систем и разрезов тетраэдра при 20°C.

В тройной системе дитиоцианат ДАМ – бензол – *n*-октанол определены границы двух областей расслаивания, найдены коноды и составы равновесных фаз (рис. 38). Первая область начинается со стороны двойной системы соль – бензол и ограничивается бинодальной кривой  $\text{l}_1\text{Kl}_2$ . Она развита незначительно, так как *n*-октанол проявляет хорошую гомогенизирующую способность, его содержание в критической точке составляет 16,3%. Вторая область расслоения очень мала и полностью лежит на поле треугольника состава. Соль проявляет высаливающее действие по отношению к смесям бензола

и *n*-октанола в интервале 54,0–69,5% бензола. Наличие области высаливания обусловлено тем, что система соль – *n*-октанол – это система с ограниченной растворимостью расплавленной соли (т. пл. соли 96,8°C). Моноэктика в ней наблюдается при 80°C.

Среди пограничных систем с водным компонентом тройная система, содержащая дитиоцианат ДАМ и бензол, является общей для обеих четверных систем. Изотерма ее растворимости приведена на рис. 36а.

Система *n*-октанол – бензол – 2%-ный раствор KSCN в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Растворимость водного компонента в бензоле и *n*-октаноле ничтожно мала, поэтому двухфазное жидкое равновесие занимает все поле треугольника состава. Качественно система аналогична изображенной на рис. 36в.

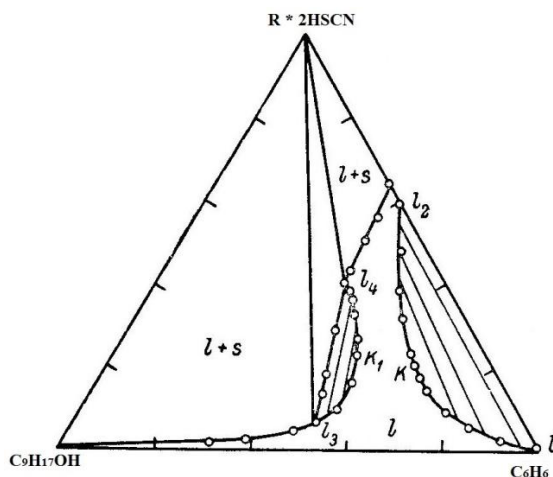


Рис. 38. Изотерма растворимости системы дитиоцианат ДАМ – бензол – *n*-октанол при 20°C

Взаимная растворимость компонентов в системе дитиоцианат ДАМ – *n*-октанол – 2%-ный раствор KSCN в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> незначительна, поэтому все поле треугольника состава занимает моноэктическое равновесие.

Изучены три разреза тетраэдра с постоянным содержанием водного компо-

нента 10, 25 и 50% по отношению к системе дитиоцианат ДАМ – бензол. Как и в предыдущей четверной системе, соотношение *n*-октанола, соли и бензола для соответствующих точек бинодальной поверхности в разных разрезах постоянно. Клинографические проекции точек на основание ложатся на бинодальную кривую системы дитиоцианат ДАМ – бензол – *n*-октанол. Таким образом, водный слой совпадает с водной вершиной тетраэдра. Объем трех жидких фаз начинается на грани дитиоцианат ДАМ – бензол – 2%-ный рас-

твор KSCN в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и заканчивается внутри тетраэдра критической конодой, идущей на вершину водного компонента.

В результате изучения двух условно четверных систем надежно установлено, что водная фаза не влияет на равновесие органических фаз в экстракционных системах, содержащих соли ДАМ и органические растворители, малорастворимые в воде. Моделирование процессов расслаивания и гомогенизации при экстракции путем изучения растворимости солей ДАМ в смесях органических растворителей вполне оправдано для таких систем, поскольку уменьшение числа компонентов модельных систем по сравнению с реальными экстракционными системами значительно сокращает трудоемкость работ и упрощает графическое изображение изотерм растворимости.

Специально оговоренное условие насчет малорастворимых в воде органических растворителей следует строго соблюдать. В противном случае, например, при использовании смесей бензола с этанолом, распределение последнего между водными и органическими растворами служит причиной изменения состава и взаимной растворимости органических фаз в экстракционной системе по сравнению с модельной.

*Расслаивающиеся системы с динитратом диантипирилметана.* Интерес к ним объясняется избирательным извлечением из нитратных растворов ионов скандия, иттрия, РЗЭ, циркония, гафния, тория, уранила, возможностью концентрирования этих элементов при трехфазной экстракции из матриц, содержащих щелочные, щелочноземельные металлы, медь, серебро, бериллий, цинк, кадмий, алюминий, галлий, индий, таллий, германий, свинец, титан, ванадий, молибден, хром, марганец, железо, кобальт, никель и др.

В качестве базовой изучена тройная система динитрат ДАМ – бензол – хлороформ, поскольку при оптимальной кислотности извлечения элементов ДАМ обычно существует в виде двукислотной соли, а переход от двухфазной экстракции к трехфазной легко осуществляется при замене хлороформа его смесями с бензолом.

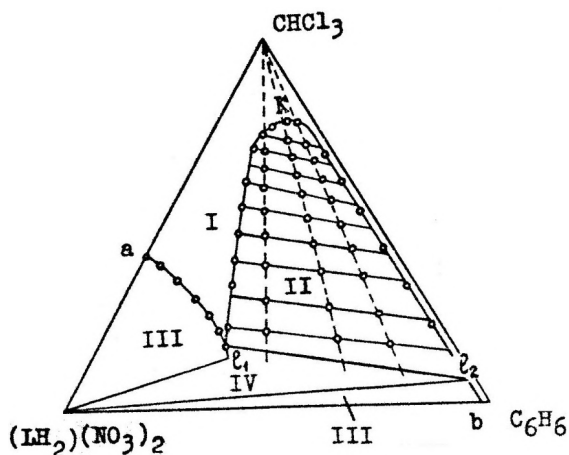


Рис. 39. Фазовые равновесия в системе динитрат ДАМ – бензол – хлороформ при 20°C

Полученные путем измерения при 20°C показателя преломления растворов (нижнего слоя при наличии двух жидких фаз) данные, характеризующие составы равновесных фаз, приведены в табл. 27 и графически представлены на рис. 39.

На изотерме растворимости динитрата ДАМ в бензольно-хлороформных смесях

при 20°C имеется четыре поля фазовых равновесий: I – поле гомогенных растворов; II – большое по площади поле равновесия двух жидких фаз; коноды области расслоения незначительно расходятся в сторону двойной системы динитрат ДАМ – хлороформ, критическая точка изотермического растворения K обращена к стороне хлороформ – бензол; III – разделенное на два участка поле двухфазного равновесия кристаллов динитрата ДАМ и насыщенных растворов; ветка кристаллизации  $l_2b$  не определялась из-за малой растворимости соли в бензоле (около 1%); IV – область монотектического равновесия кристаллов соли и двух взаимно насыщенных жидких фаз, в нижнем слое (точка  $l_1$ ) соли содержится 51%, а в верхнем слое ( $l_2$ ) – примерно 1%. При повышении температуры вершины монотектического треугольника  $l_1$  и  $l_2$  смещаются к стороне двойной системы динитрат ДАМ – бензол, достигают ее при 43°C, т. е. при этой температуре область расслаивания выходит на указанную сторону треугольника состава. Коль скоро при трехфазной экстракции, как и двухфазной, соблюдается закон действующих масс, то распределение элементов между двумя органическими фазами зависит, прежде всего, от концентрации в них экстракционного реагента (в рассматриваемом случае динитрата ДАМ). В третьей фазе концентрация соли ДАМ уменьша-

ется от 51 до 12% по мере изменения содержания хлороформа от 5 до 70% в его двойных смесях с бензолом, а в органической фазе остается постоянной (на уровне 1%). Извлекающиеся элементы будут концентрироваться в третьей фазе в силу того, что концентрация экстракционного реагента в ней минимум на порядок выше, чем в органической.

Таблица 27. Составы (масс. %) равновесных жидких и твердых фаз в системе динитрат ДАМ – бензол – хлороформ при 20°C

Верхний слой			Нижний слой			$n_D^{20}$
$(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$	$(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$	
1,0*	94,5	4,5	51,0	34,0	15,0	1,5530
1,0	87,5	11,5	49,0	31,5	19,5	1,5500
1,0	78,0	21,0	44,5	27,0	28,5	1,5460
1,0	71,0	28,0	39,0	23,5	37,5	1,5420
1,0	64,5	34,5	34,0	20,0	46,0	1,5380
1,0	55,5	43,5	30,5	17,5	52,0	1,5340
1,0	49,5	49,5	26,5	15,0	58,5	1,5300
1,0	42,5	56,5	21,0	14,0	65,0	1,5260
1,0	38,5	60,5	17,5	14,5	68,0	1,5235
1,0	34,0	65,0	10,5	17,0	72,5	1,5220
Критическая точка			3,5	24,0	72,5	
Состав насыщенных растворов по ветви $a_1$ , мас. %						
$(\text{LH}_2)(\text{NO}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{CHCl}_3$	Твердая фаза			
60,5	–	39,5	Динитрат ДАМ			
58,5	4,2	37,3	Динитрат ДАМ			
55,5	8,9	35,6	Динитрат ДАМ			
54,0	13,8	32,2	Динитрат ДАМ			
52,0	19,2	28,8	Динитрат ДАМ			
51,4	24,3	24,3	Динитрат ДАМ			
51,0	29,4	19,6	Динитрат ДАМ			

\* – Предельная конода  $l_1l_2$

Сравнение изотерм растворимости солей ДАМ в бензольно-хлороформных смесях (см. рис. 33 и 39) показывает усложнение топологии диаграммы с динитратом ДАМ. На нем появляется новое поле IV – трехфазного монотектического равновесия, а поле кристаллизации соли за счет этого разбивается на два участка. Во-вторых, изменяется направление конод области расслоения. Если в системе с дитиоцианатом ДАМ направление конод и сечений, опущенных из вершины треугольника, отвечающей соли, на сторо-

ну бензол – хлороформ, практически совпадало, то в случае с динитратом ДАМ такие сечения пересекают значительную часть конод. Соотношения между массовыми долями растворителей в сопряженных слоях тройных смесей резко изменяются по сравнению с соотношением в исходной двойной гомогенной смеси. При расслаивании нижний слой обогащается хлороформом из-за преимущественной сольватации им динитрата ДАМ.

Четыре поля фазовых равновесий базовой системы динитрат ДАМ – бензол – хлороформ сохраняются при замене бензола, толуола *о*-ксилолом, гептаном, гексадеканом, тетрахлоридом углерода. Все шесть изученных при 25°C систем объединяет одинаковая топология диаграмм состав – свойство. Их следует рассматривать как группу тройных расслаивающихся систем динитрат ДАМ – инертный растворитель – хлороформ. Несмотря на однотипность изотерм они имеют некоторые особенности. В системе с бензолом развита область равновесия двух жидких фаз (II), лежащая внутри треугольника состава и граничащая с областью монотектического равновесия (IV). В случаях с толуолом, *о*-ксилолом, тетрахлоридом углерода область расслоения уменьшается за счет расширения поля кристаллизации соли (III). Это вызывает смещение области монотектического равновесия, а тем самым и предельной коноды  $l_1l_2$  области расслаивания вглубь треугольника состава. При переходе к алифатическим углеводородам (гептану, гексадекану) значительно уменьшается поле гомогенных ненасыщенных растворов (I). Ветвь бинодальной кривой, отвечающая слою растворителей в динитрате ДАМ, располагается вблизи стороны концентрационного треугольника соль – хлороформ и тем ближе, чем больше масса моля углеводорода.

Гомогенизирующая способность хлороформа невелика, так как полная гомогенизация происходит при содержании в тройных смесях 70–90% хлороформа. Оценить влияние природы инертного растворителя на положение бинодали  $l_1Kl_2$  позволяют приведенные в табл. 28 данные.

Таблица 28. Составы (мас. %) равновесных жидких фаз фигуративных точек предельной коноды и критической точки систем динитрат ДАМ – инертный растворитель – хлороформ при 25 °С

Инертный растворитель	Верхний слой			Нижний слой		
	соль	инертный растворитель	хлороформ	соль	инертный растворитель	хлороформ
Бензол	1,0	97,0	2,0	52,0	43,0	5,0
	критическая точка			10,7	20,4	68,9
Толуол	0,5	55,5	44,0	52,6	17,6	29,8
	критическая точка			10,5	14,9	74,6
о-Ксилол	0,5	45,5	54,0	48,5	13,0	38,5
	критическая точка			15,3	11,1	73,6
Гексан	0,5	46,5	53,0	56,3	5,0	38,7
	критическая точка			9,0	5,6	85,4
Гексадекан	0,5	59,1	40,4	65,0	3,4	31,6
	критическая точка			10,2	3,6	86,2
Тетрахлорид углерода	0,5	73,1	26,4	50,7	23,7	25,6
	критическая точка			15,5	20,8	63,7

В отличие от систем с углеводородами в системе с тетрахлоридом углерода имеется солютропа – конода, параллельная стороне треугольника состава динитрат ДАМ – тетрахлорид углерода. Солютропа наблюдается при содержании в тройной смеси 45% хлороформа.

Очевидно, что при трехфазной экстракции из нитратных растворов для эффективного концентрирования микроэлементов в качестве органического растворителя можно с успехом использовать смеси хлороформа с углеводородами, не забывая о росте вероятности образования твердой, а не жидкой, третьей фазы и увеличения числа фаз экстракционной системы до четырех (три жидкости и кристаллы динитрата ДАМ). Это произойдет, если в процессе экстракции состав экстрагента совпадает с составом фигуративных точек областей кристаллизации соли и монотектического равновесия модельных систем. При 25°С участок поля кристаллизации динитрата ДАМ, выходящий на сторону соль – инертный растворитель, в модельной системе с бензолом вырожден, а в системах с толуолом, о-ксилолом, гептаном, гексадеканом,



тетрахлоридом углерода занимает соответственно 42, 52, 53, 40, 27% площади концентрационного треугольника. Вот почему может выделяться твердая фаза вместо жидкой при замене бензола в экстрагенте другими углеводородами. Во избежание осложнений минимальное содержание хлороформа в растворителе надо поддерживать на уровне 40–50%. Для практических целей весьма удобны растворители, приготовленные смешением равных объемов углеводорода и хлороформа. Такой состав растворителя обеспечивает расположение третьей фазы в нижней части экстракционной системы. Наибольшую плотность имеют органические фазы системы с тетрахлоридом углерода.

В другой группе модельных систем с динитратом ДАМ, изученных при 25°C, постоянным компонентом был инертный растворитель (бензол), а варьируемым – гомогенизатор. Изотермы растворимости приведены на рис. 40 с нумерацией полей фазовых равновесий, принятой для базовой системы.

В системе с бромоформом имеет место инверсия равновесных слоев по плотности. Конода *ab* соединяет растворы с одинаковой плотностью, не поддающиеся разделению. Если фигуративная точка находится выше изопикны, то плотность обогащенного солью слоя ниже плотности бензольно-бромоформного слоя и наоборот. Бромоформ обладает низкой гомогенизирующей способностью. Изотерму растворимости системы динитрат ДАМ – бензол – хлороформ, построенную по результатам измерения электропроводности растворов при 25°C, отличает от изображенной при температуре 20°C (рис. 39) вырождение монотектического треугольника практически в линию. Эффективность хлороформа как гомогенизатора несколько выше, чем бромоформа.

Коноды поля расслоения системы с дихлорэтаном определены по данным измерения электропроводности растворов нижнего слоя гетерогенных смесей трех сечений, направленных из вершины треугольника состава, отвечающей чистому дихлорэтану, на сторону двойной системы соль – бензол при соотношении компонентов 21,0:79,0; 30,1:69,9 и 48,6:51,4.

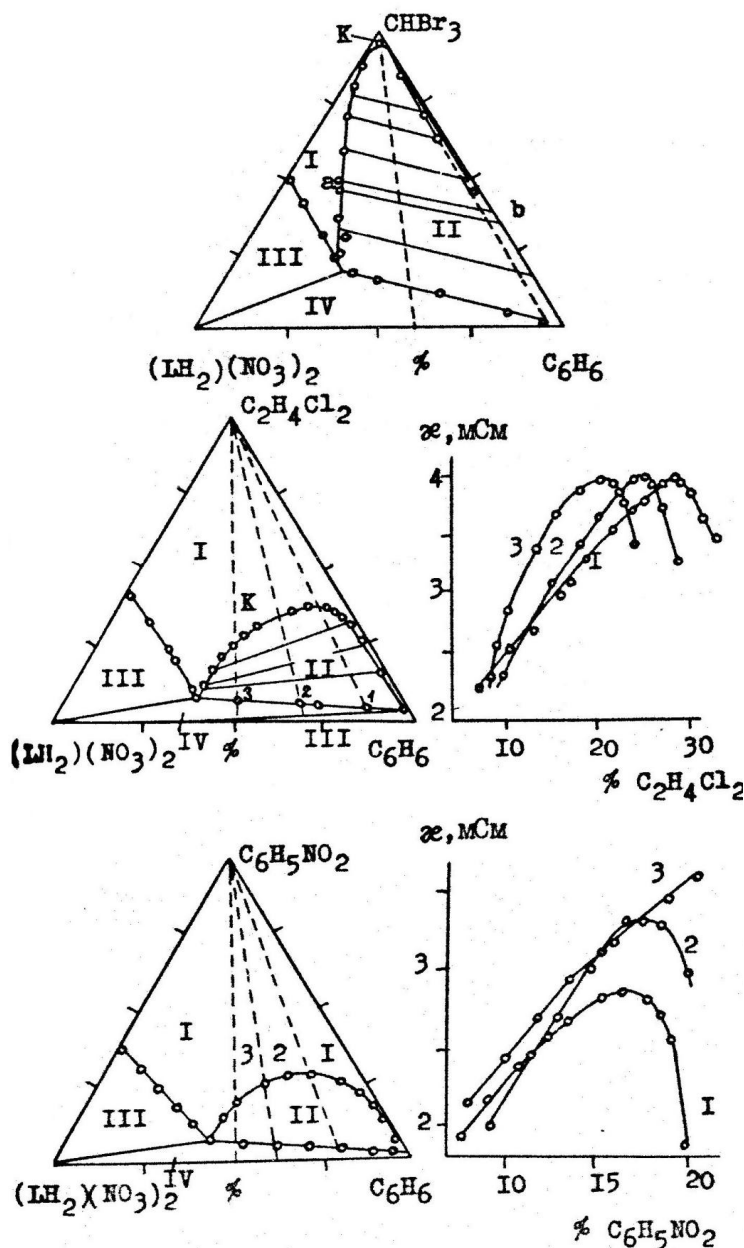


Рис. 40. Изотермы растворимости при 25°C систем динитрат ДАМ – бензол – полярный растворитель; а – электропроводность растворов нижнего слоя по сечениям 1–3

Как видно из рис. 40а, электропроводность обогащенного солью слоя проходит через максимум, что объясняется значительным увеличением вязкости растворов с возрастанием в них концентрации соли. Абсолютное максимальное значение электропроводности смесей для всех трех сечений постоянно, что свидетельствует о практическом отсутствии иона  $\text{LN}_2^{2+}$  в смесях бензола с дихлорэтаном. Коноды области расслоения расходятся веером в сторону системы бензол – дихлорэтан и пересекаются в точке, лежащей внутри треугольника состава. Поле гомогенных растворов занимает значительную площадь, что свидетельствует об эффективности дихлорэтана как гомогенизатора. Добавление 37,5% дихлорэтана вызывает полную гомогенизацию системы.

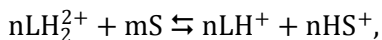
Вид изотермы растворимости системы с нитробензолом качественно аналогичен только что описанным. Один из участков поля двухфазного равновесия кристаллов соли с насыщенными растворами, примыкающий к стороне треугольника состава соль – бензол на рис. 40 не обозначен из-за малой площади. Добавление десятых долей процента нитробензола вызывает появление трех равновесных фаз. Вид кривой кристаллизации и данные анализа свидетельствуют о кристаллизации из этих растворов динитрата ДАМ.

Измерения электропроводности нижнего слоя, образующегося из исходных смесей, составы которых соответствуют трем сечениям с соотношением соли и бензола 20,1:79,9; 38,1:61,9 и 48,7:51,3 (рис. 40а) показали, что при увеличении содержания соли в исходных смесях с бензолом максимальное значение электропроводности возрастает. Это указывает на увеличение числа токопроводящих частиц, которое мы связываем с диссоциацией иона  $\text{LN}_2^{2+}$ . Построенные по данным измерения электропроводности «ноды» не являются линиями, соединяющими составы равновесных фаз. Сами составы жидких равновесных фаз не лежат в плоскости концентрационного треугольника, а находятся в объеме тетраэдра состава четырехкомпонентной системы диантипирилметан – азотная кислота – бензол – нитробензол. Систему ди-

нитрат ДАМ – бензол – нитробензол следует рассматривать как разрез в четверной системе.

Таким образом, принципиальное отличие системы с нитробензолом от тройных систем с бромформом, хлороформом, дихлорэтаном заключается в том, что ее нельзя рассматривать как трехкомпонентную из-за значительной диссоциации иона  $\text{LNH}_2^{2+}$ .

Соли диантипирилметана представляют собой ионные ассоциаты, характеризующиеся полным переносом протона на молекулу основания, поэтому проводимость растворов динитрата ДАМ в органических растворителях обусловлена диссоциацией соли на катион  $\text{LNH}_2^{2+}$  и два нитрат-иона. Катион  $\text{LNH}_2^{2+}$  является слабой двухосновной кислотой, сопряженной диантипирилметану, и способен к дальнейшей диссоциации по схеме:



где S – растворитель.

Способность растворителя отщеплять протон от иона  $\text{LNH}_2^{2+}$ , иными словами, возможность образования моонитрата, определяются основностью растворителя и его диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницаемость бромформа, хлороформа, дихлорэтана и нитробензола при 25°C составляет соответственно 4,38 (20°C); 4,72; 10,16 и 34,8, поэтому в приведенном ряду растворителей должна увеличиваться степень диссоциации слабой кислоты  $\text{LNH}_2^{2+}$ . В смесях бензола ( $\epsilon = 2,27$ ) с гомогенизаторами – бромформом, хлороформом, дихлорэтаном катион  $\text{LNH}_2^{2+}$  практически не диссоциирован, поэтому моонитрат ДАМ не образуется, а снятые изотермы растворимости динитрата ДАМ в смесях этих растворителей следует считать изотермами тройных систем.

На основании измерения электропроводности растворов можно сделать вывод о значительной диссоциации двухзарядного катиона в смесях бензола с нитробензолом. Однако и в этом случае на изотерме растворимости отсутствует область кристаллизации моонитрата, что связано, очевидно, с недос-

таточной степенью диссоциации и довольно высокой растворимостью мононитрата ДАМ в нитробензоле. Что касается эффективности действия гомогенизаторов, то она, по-видимому, определяется, как в системах с солями третичных аминов, способностью растворителя к специфической сольватации аниона соли ДАМ.

Результаты физико-химического анализа систем динитрат ДАМ – бензол – полярный растворитель имеют практическое приложение. Во-первых, сохраняется принципиальная возможность концентрирования микроэлементов с помощью трехфазной экстракции при использовании обогащенных бензолом смесей, благодаря неравномерному распределению динитрата ДАМ между органическими фазами. Максимальную концентрацию динитрата ДАМ в третьей фазе, а значит и эффективность концентрирования микроэлементов, обеспечит экстрагент, состав которого в процессе экстракции совпадает с составом фигуративных точек области расслоения модельной системы, прилегающих к граничащей с полем монотектического равновесия ветви бинадали. На диаграммах модельных систем, за исключением диаграммы с дихлорэтаном, участок поля III, примыкающий к стороне треугольника состава соль – бензол на рис. 41 не обозначен ввиду его малой площади. Незначительно по площади и поле IV. При такой топологии диаграмм ввести в бензол 2–3% полярного растворителя, чтобы предотвратить выделение кристаллов динитрата ДАМ при концентрировании микроэлементов в третью фазу.

Во-вторых, от трехфазной экстракции легко перейти к двухфазной при незначительном увеличении концентрации нитробензола в экстрагенте. Отмеченное обстоятельство создает предпосылки для расширения ассортимента растворителей при экстракции элементов диантипирилалканами путем замены традиционного хлороформа смесями углеводородов с солюбилизующими добавками. Нитробензол – весьма эффективный гомогенизатор области расслоения модельной системы, но использовать его для осуществления жидкостной экстракции элементов нецелесообразно, ибо его свойства не

удовлетворяют большинству пунктов требований к промышленным экстрагентам.

*Тройные системы динитрат ДАМ – бензол – спирт.* Малорастворимые в воде алифатические спирты рекомендованы в качестве солюбилизирующей добавки к промышленным экстрагентам – третичным аминам. Последние по экстракционным свойствам аналогичны диантипирилметанам при извлечении ацидокомплексов, поэтому поиск эффективных и одновременно технологичных гомогенизаторов следует вести в ряду спиртов. С этой целью изучено влияние строения одноатомных спиртов (длины радикала, его разветвленности, электрофильности) на растворимость при 25°C динитрата ДАМ в системах, содержащих бензол и бутиловый, *н*-, *изо*-, *трет*-амиловый, октиловый, нониловый, дециловый или бензиловый спирт.

Установлено, что во всех без исключения случаях между динитратом ДАМ и спиртом происходит химическое взаимодействие, благодаря которому на диаграммах состав – свойство появляются поля новых фазовых равновесий. Одной из кристаллизирующихся фаз служит сольват с молярным отношением компонентов соль : алифатический спирт = 1:1 или соль : бензиловый спирт = 2:1.

Сольваты устойчивы только в равновесии с насыщенным в отношении их раствором, а выделенные препаративно разлагаются на воздухе с различной скоростью. Проведенный через различные промежутки времени анализ выделенной твердой фазы свидетельствует, что соединения с дециловым или нониловым спиртом заметно не разрушаются на воздухе в течение недели и более, сольват с амиловым спиртом – несколько суток, с бутиловым спиртом – не более суток. Различие в кинетике разложения сольватов на воздухе связано с величиной упругости пара спирта при комнатной температуре, так как существует пропорциональность между ней и скоростью разложения сольвата.

В ряду спиртов нормального строения растворимость моносольвата уменьшается с ростом массы моля спирта. Начиная с октилового спирта ветвь кристаллизации сольвата лежит ниже критической точки бинодальной кривой, что приводит к образованию второй области монотектического равновесия кристаллов химического соединения и двух взаимнонасыщенных жидкостей. Из-за развития поля кристаллизации сольвата суживается область расслоения, которая в системе с дециловым спиртом исчезает вообще. Изотерма растворимости системы динитрат ДАМ – бензол – дециловый спирт состоит из двух ветвей, соответствующих насыщенным в отношении моносольвата и соли растворам.

Способность спиртов к гомогенизации области двухфазного жидкого равновесия зависит от их диэлектрической проницаемости и электрофильности. В среде *n*-бутанола с  $\epsilon^{25} = 17,7$  динитрат ДАМ диссоциирует и по мере увеличения доли *n*-бутанола в смеси обогащенная бензолом менее полярная фаза растворяется в более полярной нижней. Систему с *n*-бутанолом нельзя считать тройной, так как не представляется возможным определить направление конод, а тем самым и состав равновесных жидких фаз, по-видимому, из-за превращения части динитрата в мононитрат. При уменьшении диэлектрической проницаемости спирта на первый план выступает специфическая сольватация нуклеофильного аниона соли, способного образовать водородную связь с молекулой спирта. Об этом свидетельствует выделение сольватов. За счет положительного индукционного эффекта бензильного радикала электрофильность бензилового спирта выше, чем у алифатических спиртов, и он является хорошим гомогенизатором, хотя масса моля бензилового спирта близка к массе моля гептилового спирта.

При исследовании этой серии систем основное внимание обращалось на возможность использования спиртов в качестве солюбилизирующей добавки к бензолу, для чего решающее значение имеет развитое поле гомогенных растворов. Такое условие выполняется в системах с бутиловым, амиловым, изоамиловым, бензиловым спиртом. Из-за весьма ограниченной раство-

римости сольвата с октиловым (0,16%), нониловым (0,1%) спиртами в одноименном спирте площадь поля гомогенных растворов в соответствующих системах настолько мала, что спирты с  $C_8 - C_9$  не в состоянии играть роль солюбилизатора при экстракции элементов ДАМ из нитратных растворов.

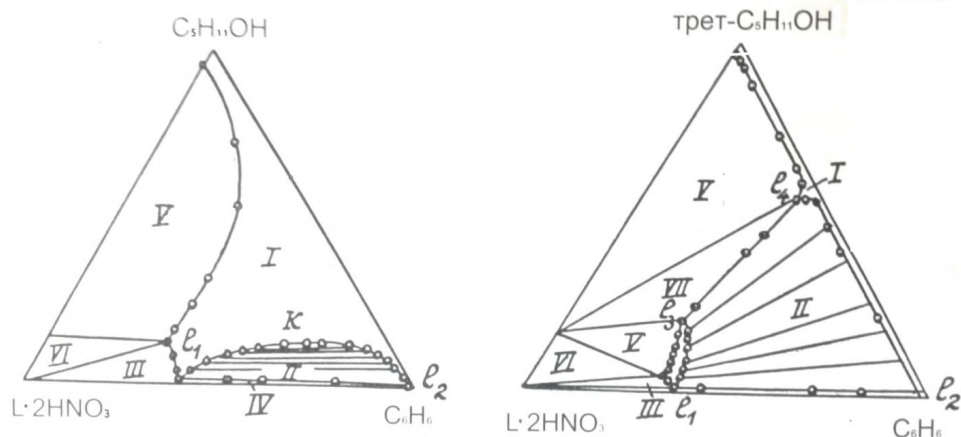


Рис. 41. Изотермы растворимости динитрата ДАМ в смесях бензола с *n*-амиловым или *трет*-амиловым спиртом при 25°C

На примере амиловых спиртов (рис. 41) рассмотрено влияние стерической доступности гидроксигруппы на топологию диаграмм. На изотерме растворимости с *n*-амиловым спиртом имеется шесть полей: I – гомогенных растворов; II – двухфазного жидкого равновесия; III – кристаллизации динитрата ДАМ, состоящее из двух областей, одна из которых на рис. 41 не показана; IV – монотектического равновесия кристаллов соли и жидких фаз состава  $l_1$  и  $l_2$ . На рис. 41 показано только положение предельной коноды области жидкофазного равновесия. Само поле монотектического равновесия не обозначено, поскольку площадь его чрезвычайно мала; добавление 1% *n*-амилового спирта вызывает растворение твердой фазы. В дополнение к полям I – IV, упоминавшимся при описании всех тройных систем с динитратом ДАМ (см. рис. 30, 40), существуют поля V – двухфазного равновесия продукта взаимодействия динитрата ДАМ с *n*-амиловым спиртом и насыщенных растворов; поле VI – трехфазного равновесия кристаллов монотектического раствора, твердого динитрата ДАМ и двойки насыщенного раствора.



Изотерма растворимости при использовании изоамилового спирта подобна диаграмме системы со спиртом нормального строения. Этого нельзя сказать об изотерме растворимости системы с *трет*-амиловым спиртом. На ней появляется второе поле монотектического равновесия VII – кристаллов моносольвата и двух жидких фаз состава  $l_3$  и  $l_4$ . Первое поле монотектического равновесия (IV) твердого динитрата ДАМ и жидких фаз состава  $l_1$  и  $l_2$  не указано, так как оно вырождается практически в линию; добавление 0,3–1,3% *трет*-амилового спирта к смеси соли с бензолом вызывает полное растворение твердой фазы. Ввиду малой площади не показан и участок поля III – кристаллизации динитрата ДАМ, граничащий со стороной треугольника соль – бензол. Слабо развитая область I – гомогенных растворов разделена на два участка.

Сопоставление результатов показывает, что разветвление радикала несколько снижает гомогенизирующую способность спирта. Для полной гомогенизации требуется 11,6% *н*-амилового и 13,5% изоамилового спирта. Уменьшение стерической доступности гидроксигруппы отрицательно влияет на свойства спирта. Действительно, *трет*-амиловый спирт обладает низкой гомогенизирующей способностью, поэтому область расслаивания занимает большую часть треугольника состава. Минимальную растворимость в соответствующих спиртово-бензольных смесях обнаруживает сольват с *трет*-амиловым спиртом. Вследствие этого ветвь кристаллизации химического соединения лежит ниже критической точки изотермического растворения, что служит причиной появления второй области монотектического равновесия. Очевидно, что положение гидроксигруппы в молекуле амилового спирта определяет его предназначение. Спирт нормального или изостроения можно использовать как солюбилизатор для осуществления двухфазной экстракции с бензолом, а добавка *трет*-амилового спирта к бензолу обеспечивает протекание трехфазной экстракции.

*Расслаивающиеся системы с комплексными соединениями.* Фазовые равновесия при экстракции ДАМ из тиоцианатных и нитратных растворов моделировались посредством тройных систем, содержащих простые соли ДАМ. Сделанные на основе исследований выводы распространяются на процессы трехфазной и двухфазной экстракции только микроколичеств элементов, ибо извлечение комплексных соединений в присутствии громадного избытка простой соли реагента не сказывается на фазовых равновесиях. Иное дело, когда экстрагируются макроколичества элементов при незначительном избытке или даже недостатке реагента. Частичное или полное связывание реагента в комплексное соединение вносит определенные коррективы в фазовые равновесия экстракционной системы, что подтверждается многочисленными примерами. Так, в условиях оптимального состава водной фазы 0,1 М хлороформным раствором ДАМ эффективно извлекаются микроколичества олова из хлоридных, кадмия – из йодидных, скандия, циркония, гафния, тория – из нитратных, титана, циркония, тория – из перхлоратных растворов. В системе имеются две жидкие фазы – водная и органическая. При увеличении концентрации элемента до 0,01–0,0125 М экстракция сопровождается выделением осадков комплексов или расслаиванием органической фазы на две при извлечении скандия, циркония, гафния из нитратных растворов, т. е. система становится трехфазной. Чтобы получить представление о влиянии природы солей ДАМ на их растворимость, изучены системы, содержащие комплексное соединение – гексанитратоцирконат ДАМ.

На изотерме растворимости системы гексанитратоцирконат ДАМ – бензол – хлороформ имеются четыре типичных для систем с динитратом ДАМ поля. Однако хлороформ уже не является гомогенизатором, так как именно со стороны треугольника, отвечающей двойной системе комплекс – хлороформ и начинается область расслаивания. Нижний слой в двойной системе содержит 48% комплекса, верхний – 1%. Учитывая большую гомогенизирующую способность дихлорэтана по сравнению с хлороформом по отно-

шению к области расслаивания систем с динитратом ДАМ, изучена растворимость комплекса в смесях хлороформа с дихлорэтаном.

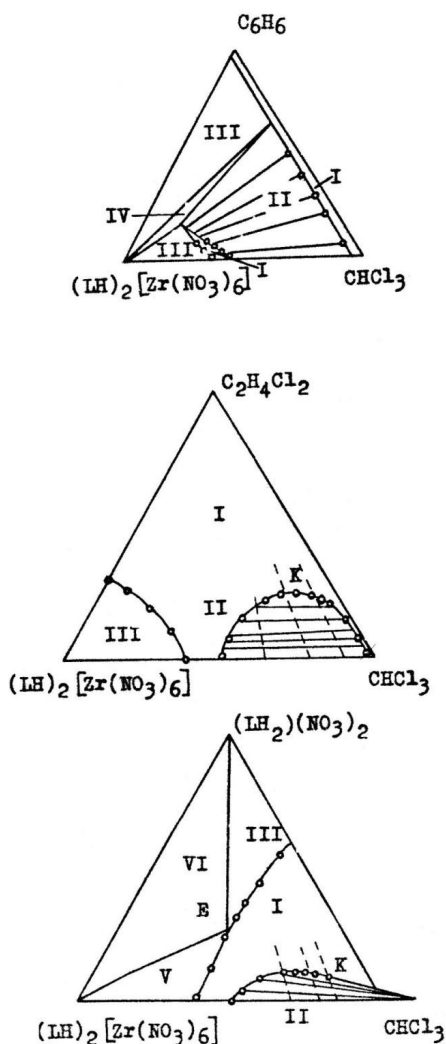


Рис. 42. Изотермы растворимости тройных систем, содержащих гексанитратоцирконат ДАМ при 20°C

На концентрированном треугольнике имеется три поля. Большую его часть занимает поле I – гомогенных ненасыщенных растворов. Области расслаивания (II) и кристаллизации комплекса (III) развиты слабо (рис. 42). В критической точке содержание компонентов равно 13% комплекса, 63% хлороформа, 24% дихлорэтана, что свидетельствует о достаточно выраженном действии последнего как гомогенизатора двух органических фаз. Система гексанитратоцирконат и динитрат ДАМ – хлороформ простого эвтонического типа с расслоением (рис. 42). При растворении высокополярной соли ДАМ в хлороформе увеличивается диэлектрическая проницаемость среды, чем можно объяснить гомогенизацию жидких фаз. В критической точке содержится 16% комплекса, 74% хлороформа, 10% динитрата ДАМ, значит, простая соль ДАМ более эффек-

тивный гомогенизатор, чем дихлорэтан. Система гексанитратоцирконат ДАМ – динитрат ДАМ – хлороформ моделирует процесс экстракции макроколичеств циркония из концентрированных растворов азотной кислоты хлороформным раствором ДАМ. В полном соответствии с предсказанными тео-

рией фазовыми равновесиями экстракт расслаивается при недостатке или стехиометрическом количестве ДАМ и остается гомогенным при извлечении циркония в условиях избытка реагента.

Растворимость в четверных смесях, состоящих из двух твердых веществ и двух органических жидкостей, рассмотрена на примере систем гексанитратоцирконат ДАМ – динитрат ДАМ – бензол – хлороформ, гексанитратоцирконат ДАМ – динитрат ДАМ – бензол – бензиловый спирт и тетрадиоцианоцинконат ДАМ – дитиоцианат ДАМ – бензол – хлороформ. Качественное изучение растворимости соединений ДАМ подтвердило качественные наблюдения об уменьшении растворимости в органических растворителях комплексных соединений по сравнению с простыми солями.

*Тройные системы с йодидом диантипирилметана.* Из йодидных растворов извлекаются ионные ассоциаты протонированной формы реагента с ацидокомплексами меди (I), серебра, золота (I), кадмия, ртути, индия, таллия (III), олова, свинца, сурьмы, висмута, платиноидов наряду с катионными хелатами скандия, иттрия, РЗЭ, титана, циркония, гафния, тория, урана. Налицо внушительный перечень извлекающихся элементов, обуславливающий актуальность изучения их концентрирования с помощью трехфазной экстракции. Метод исследования оставался прежним. Условия расслаивания и гомогенизации экстрактов устанавливались на основе изучения фазовых равновесий в модельных системах, содержащих йодид ДАМ, единственную соль, образующуюся при взаимодействии ДАМ с йодоводородной кислотой.

В системе йодид ДАМ – бензол – хлороформ область расслаивания находится внутри треугольника состава и развита очень слабо. Трехфазная экстракция в случае бензольно-хлороформных смесей имеет место при строго регулируемом составе экстрагента. Если концентрации компонентов экстрагента отклоняются от значений, заданных предельной конодой области расслоения модельной системы, то третья фаза становится твердой. Границы поля расслоения значительно расширяются при замене бензола гексадеканом

или такими продуктами нефтехимии, как петролейный эфир, дизельное топливо, керосин.

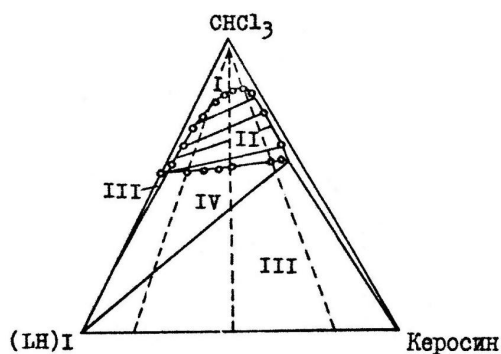


Рис. 43. Изотерма растворимости системы йодид ДАМ – керосин – хлороформ при 25°C

Изотермы растворимости четырех систем подобны, поэтому на рис. 43 приведена одна из них, а информация о составе особых точек бинадали содержится в табл. 29.

Составы критической точки изотермического растворения почти идентичны, следовательно, гомогенизирующая способность хлороформа одинакова во всех системах, а гексадекан, петролейный эфир, дизельное топливо, керосин равноценны в качестве растворителей, вызывающих расслаивание хлороформных экстрактов с йодидом ДАМ.

Таблица 29. Состав (мас.%) особых точек бинадали в системах йодид ДАМ – инертный растворитель – хлороформ при 25°C

Инертный растворитель	Верхний слой			Нижний слой		
	соль	инертный растворитель	$\text{CHCl}_3$	соль	инертный растворитель	$\text{CHCl}_3$
Гексадекан	0,1*	47,9	52,0	50,0	0,8	49,2
	критическая точка			9,2	8,1	82,7
Петролейный эфир	0,1*	35,9	64,0	41,7	3,8	54,5
	критическая точка			10,5	8,1	81,4
Дизельное топливо	0,1*	42,1	57,8	44,7	1,3	54,0
	критическая точка			8,6	8,3	83,1
Керосин	0,1*	40,7	59,2	42,9	2,6	54,5
	критическая точка			8,5	8,5	83,0

\* – Предельная конода

Оптимальное содержание хлороформа в смесях с инертными растворителями, при котором возможно эффективное концентрирование микроэлементов в третью фазу, составляет 55–80%.

Наряду с хлороформом область двухфазного жидкого равновесия гомогенизирует бензиловый спирт. Изучение систем со спиртом преследовало

цель осуществить как трехфазную, так и двухфазную экстракцию йодидных комплексов элементов при использовании технологичных растворителей. Оказалось, что применению бензилового спирта в качестве солюбилизующей добавки препятствует выделение твердого моносолевата, за счет чего область расслоения сдвигается внутрь треугольника состава, а полная гомогенизация наступает при высоком содержании спирта в двойной смеси.

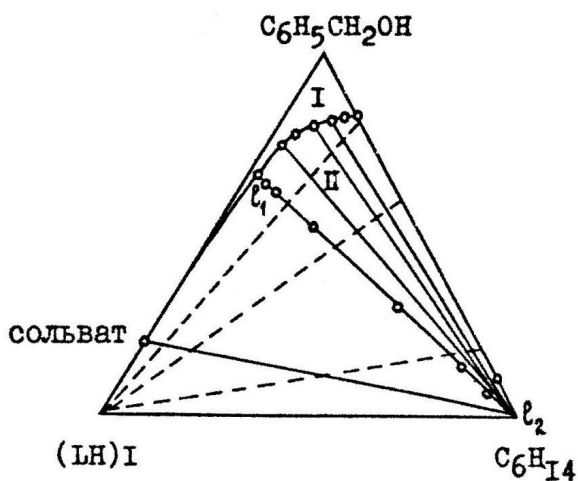


Рис. 44. Изотерма растворимости системы йодид ДАМ – гексан – бензиловый спирт при 25°C

Из трех инертных растворителей (бензол, гексан, тетрахлорид углерода) для трехфазной экстракции рекомендован гексан. В модельной системе с гексаном поле расслоения довольно развито (рис. 44), в отличие от систем с бензолом и тетрахлоридом углерода, где оно протянулось узкой полосой в направлении от вершины, отвечающей

инертному растворителю, к середине стороны соль – бензиловый спирт.

В тройной системе йодид ДАМ – гексан – бензиловый спирт область расслоения выходит на сторону двойной системы гексан – спирт, что свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости гексана и бензинового спирта при 25°C. Их взаимная растворимость при введении соли уменьшается. В результате высаливающего действия йодида ДАМ ветвь бинодальной кривой, отвечающая гексановым растворам, расположена практически на стороне двойной системы гексан – бензиловый спирт.

Рассчитанное по результатам экстракционно-фотометрического определения ДАМ содержание йодида ДАМ в обогащенных гексаном равновесных жидких фазах меньше  $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ . В связи с малой растворимостью соли в

гексане состав предельно насыщенного сольватом раствора  $I_2$  практически совпадает с гексановой вершиной треугольника состава. Обращает на себя внимание очень высокий коэффициент распределения соли между двумя жидкими фазами. Применительно к трехфазной экстракции это означает создание чрезвычайно благоприятных условий для концентрирования элементов в третьей фазе при соответствии состава экстрагента составу фигуративных точек области расслаивания тройной системы йодид ДАМ – гексан – бензиловый спирт.

Результаты изучения 11 тройных систем с йодидом ДАМ убеждают в том, что последний способен расслаивать гомогенные смеси органических растворителей, несмотря на особенность взаимодействия ДАМ с йодоводородной кислотой, проявляющуюся в присоединении к двухкислотному основанию только одной молекулы кислоты. Расположение критической точки бинодали вблизи вершины треугольника, отвечающей гомогенизатору, делает рациональным использование его смесей с техническими продуктами (керосин, дизельное топливо) для концентрирования микроэлементов из йодидных растворов с помощью трехфазной экстракции. Из-за слабой гомогенизирующей способности хлороформ и бензиловый спирт не пригодны в качестве солубилизирующей добавки к углеводородам для случая экстракции макроколичеств йодидных комплексов с ДАМ. Препаративное получение моно-сольвата йодида ДАМ с бензиловым спиртом еще раз подтверждает существование общей закономерности – химического взаимодействия между солями ДАМ и спиртами.

*Взаимная растворимость в системе вода – хлористый водород – диантипирилгептан – бензол.* При трехфазной экстракции диантипирилалканами  $HSCN$ ,  $HNO_3$ ,  $HI$  вода в обеих органических фазах обнаружена в следовых количествах, чего нельзя сказать о трехфазной экстракции  $HCl$ . Различное распределение воды в противопоставленных системах отражается даже на составе препаративно полученных солей реагентов. Если тиоцианаты, нитра-

ты, иодиды реагентов группы диантипирилметана не содержат воду, то моно- и дихлориды кристаллизуются с тремя молекулами воды. Влияние гидратации хлоридов на расслаивание экстрактов рассмотрено на примере системы вода – хлористый водород – диантипирилгептан (ДАГ) – бензол. Выбор ДАГ обусловлен выделением осадков при уменьшении растворимости хлоридов ДАМ и его низших гомологов в экстракте, например, при добавлении инертных растворителей к хлороформному или дихлорэтановому экстракту. В случае же хлоридов ДАГ введение углеводов, четыреххлористого углерода вызывает расслаивание экстракта. Для осуществления трехфазной экстракции с ДАГ пригодны не только смеси растворителей, но и индивидуальные растворители, в частности, бензол. Замена смеси растворителей бензолом сократила число компонентов системы, что уменьшило трудоемкость исследований и упростило построение фазовой диаграммы.

Необходимость извлечения совместно с хлористым водородом воды для образования трехфазной экстракционной системы становится очевидной при сравнении изотерм растворимости двух пограничных систем и разреза тетраэдра состава четырехкомпонентной системы.

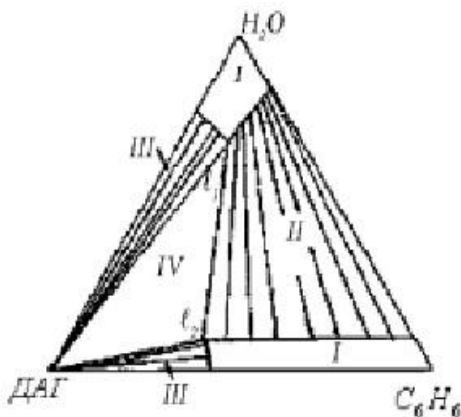


Рис. 45. Схема диаграммы растворимости системы вода – ДАГ – бензол при 25°C

На рис. 45 показан принципиальный строй диаграммы растворимости системы вода – ДАГ – бензол. Трудность изображения самой изотермы связана с чрезвычайно малым развитием площади полей гомогенных растворов (I) и кристаллизации ДАГ (III). Растворимость ДАГ в воде составляет 0,002%, а взаимная растворимость воды и бензола не превышает 0,1%, поэтому одна

часть поля I практически стянута в точку, отвечающую водной вершине треугольника, а другая вырождена в линию на стороне ДАГ – бензол. Почти всю



площадь треугольника состава занимают поля двухфазного жидкого (II) и монотектического (IV) равновесия. Экспериментально определено, что предельная конода области расслоения  $l_1l_2$  направлена в водную вершину треугольника. С учетом вырождения поля I это означает, что одна из жидких фаз представляет почти чистую воду, а вторая – бензольный раствор ДАГ с ничтожным содержанием воды. Иными словами, распределение ДАГ в бензольную фазу тройной системы не сопровождается извлечением воды.

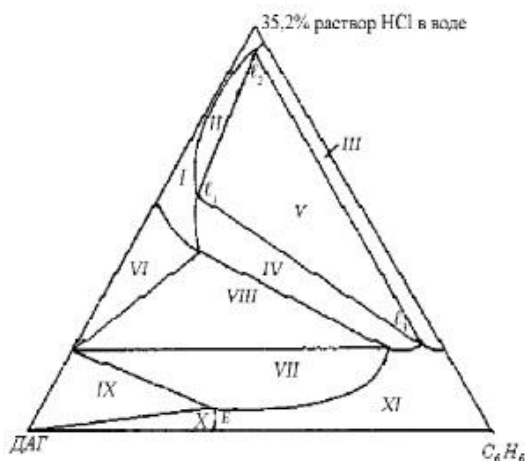


Рис. 46. Схема разреза тетраэдра. Поля: гомогенных растворов I, XI; областей расслоения II, III, IV; трехфазного жидкого равновесия V; кристаллизации соли VI, VII; равновесия соли и двух жидкостей VIII; равновесия жидкости состава E, ДАГ и его соли IX; кристаллизации ДАГ X

На кривой кристаллизации изотермы растворимости системы хлористый водород – ДАГ – бензол при 25°C (рис. 46) имеются два четко выраженных излома, свидетельствующие о существовании полей кристаллизации различных соединений, а именно: ДАГ, его моно- и дихлорида. Кривая кристаллизации отграничивает поле гомогенных ненасыщенных растворов от полей двухфазного равновесия твердого вещества с насыщенными в

отношении его растворами либо трехфазного равновесия смеси двух твердых веществ с жидкостью постоянного состава. Область двухфазного жидкого равновесия на изотерме растворимости отсутствует, значит, безводные хлориды ДАГ не расслаивают бензол.

Разрез тетраэдра состава четырехкомпонентной системы, направленный со стороны двойной системы ДАГ – бензол на ребро двойной системы вода – хлористый водород с содержанием последнего 35,2%, пересекает 11 областей фазовых равновесий, в том числе отсутствующую на диаграммах

тройных пограничных систем область существования трех жидких фаз. Пересечением плоскости разреза с объемом трехфазного жидкого равновесия образовано ограниченное прямыми  $l_1l_2$ ,  $l_2l_3$ ,  $l_3l_1$  поле V, которое занимает приблизительно половину площади разреза (рис. 46).

При изменении соотношения компонентов (концентрированной хлороводородной кислоты, ДАГ, бензола) возникает любое из четырех возможных жидкостных равновесий, а именно: между водной и бензольной фазами (поле III), водной и третьей фазами (поле II), бензольной и третьей (поле IV), а также между водной, третьей и бензольной фазами (поле V). Прямые  $l_1l_2$  и  $l_1l_3$  являются предельными конодами областей расслаивания II и IV, поэтому смеси, отвечающие по составу фигуративным точкам этих конод, распадаются на водную фазу состава  $l_2$  и третью либо на бензольную состава  $l_3$  и третью фазы. В обоих случаях третья фаза имеет одинаковый состав  $l_1$  и содержит все четыре компонента. Следовательно, даже в областях двухфазного жидкого равновесия с участием обогащенной реагентом третьей фазы последняя содержит воду. К сожалению, рис. 46 не дает информации о составах третьей фазы поля V. Состав каждой из трех равновесных жидких фаз, соответствующих смесям компонентов, расположенных по одному из лучей тетраэдра состава, определен аналитическим методом.

В табл. 30 приведены результаты анализа только третьей фазы, поскольку при расслаивании экстракта содержание реагента в водной и бензольной фазах не превышает 1,0%.

Таблица 30. Влияние исходной кислотности водного раствора на состав третьей фазы

№ п/п	Содержание HCl в воде, %	Состав исходной смеси, %				Состав третьей фазы, %			
		H <sub>2</sub> O	HCl	ДАГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O*	HCl	ДАГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1	1,7	67,4	1,2	15,7	15,7	отсутствует			
2	3,5	66,3	2,4	15,6	15,7	41,3	3,5	41,4	13,8
3	10,0	60,3	6,7	16,5	16,5	35,7	7,8	40,3	16,2
4	20,0	55,6	13,9	15,2	15,3	27,5	11,5	40,7	20,3
5	35,2	43,1	23,4	16,7	16,8	28,8	21,7	45,9	3,6

\* – Вода определялась методом К. Фишера

Таким образом, в хлоридной системе сохраняются уже известные особенности образования трехфазных экстракционных систем с диантипирилалканами. Действительно, третья фаза возникает при определенной исходной кислотности водного раствора, которая обеспечивает превращение основания в соль. В рассматриваемом примере достаточно присоединения к ДАГ одной молекулы кислоты. Сохраняется и чрезвычайно неравномерное распределение реагента между фазами. На его долю приходится 40,0–45,0% массы третьей фазы и менее 1,0% массы водной и органической фаз, что свидетельствует о высокой степени концентрирования ДАГ в третьей фазе. Имеется и отличие от тиоцианатных, нитратных, иодидных трехфазных систем в распределении кислоты и, особенно, воды. Если состав третьей фазы выразить в мольных долях, то соотношение ДАГ : HCl : H<sub>2</sub>O : C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> = 1:1:26:2 для экспериментальной точки № 2 и 1:6:16:0,5 – для экспериментальной точки № 5. Очевидно, что в третью фазу могут экстрагироваться сверхстехиометрические количества хлористого водорода, причем более 6 моль HCl на моль ДАГ из раствора концентрированной хлороводородной кислоты. Обращает на себя внимание очень высокая мольная доля воды, которая постепенно уменьшается от 0,86 до 0,68 при росте исходной кислотности водного раствора. В то же время максимальная мольная доля органического растворителя – бензола – равна 0,12, а минимальная – 0,02 соответственно для точек №№ 4 и 5. Самое интересное, что вода оказывается основным компонентом третьей фазы, в связи с чем, следует считать ее не второй органической, а второй водной фазой. По всей вероятности, она представляет собой насыщенный раствор хлороводородной кислоты и бензола в гидратированных хлоридах ДАГ. Высокая полярность третьей фазы объясняет малую растворимость в ней инертного растворителя бензола.

Таким образом, трехфазная экстракция диантипирилалканами наблюдается при наличии в системе протонированной или связанной с ионом металла формы реагента. В отличие от оснований соли и комплексные соединения имеют весьма ограниченную растворимость в инертных растворителях, в

результате чего при использовании последних происходит расслаивание экстракта. Тенденция к расслаиванию ослабляется при замене алифатических углеводов ароматическими; алкилбензола, гомологов бензола – самим бензолом, т. е. по мере увеличения у растворителя параметра Гильдебранда.

Эффективными гомогенизаторами области расслоения служат спирты с  $C_4 - C_8$ , а также бензиловый спирт, за счет специфической сольватации которыми солей реагентов образуются сольваты стехиометрического состава. Очень малая растворимость сольватов с высшими алифатическими спиртами ограничивает применение последних в качестве гомогенизатора. Меньшая растворимость комплексных солей по сравнению с простыми приводит к расслаиванию хлороформного экстракта при извлечении макроколичеств элементов. В этом случае простая соль играет роль гомогенизатора, т. е. число фаз экстракционной системы определяется кратностью избытка реагента по отношению к извлекаемому иону металла.

При любом анионном фоне водного раствора третья фаза – не что иное, как жидкий концентрат соли реагента (до 50% по массе), являющийся мощным экстрагентом. Органическая же фаза обеднена реагентом и состоит более чем на 95% из компонентов органического растворителя. Высокий коэффициент распределения ( $\sim 100$ ) простой соли гетероциклического основания между органическими фазами обеспечивает переход в третью фазу извлекающихся элементов.

Что касается влияния водной фазы, то для образования трехфазных систем на основе простых солей ДАМ необходимо использовать сильнокислые растворы. В связи с этим круг концентрирующихся в третьей фазе элементов несколько сужается по сравнению с числом элементов, экстрагирующихся в соответствующей двухфазной системе, которая существует при любом значении pH водной фазы. Иллюстрацией может служить извлечение элементов из тиоцианатных растворов. В двухфазной системе хлороформным раствором ДАМ экстрагируются ионы бериллия, алюминия, редкоземельных элементов из водных растворов, близких к нейтральному. Повышение ки-

слотности приводит одновременно к расслаиванию экстракта и падению экстракции этих элементов.

При количественном извлечении элементов в третью фазу степень абсолютного концентрирования определяется не исходным отношением между объемами водного раствора и экстрагента, а отношением между объемами водной и третьей фаз в условиях равновесия. Правильность этого заключения подтверждена разработкой методов выделения палладия и рения в форме перрената. Хотя отношение объемов водного раствора и экстрагента равно 1000:15, степень абсолютного концентрирования составляет  $1 \cdot 10^3$  за счет количественного извлечения элементов в образующуюся при экстракции третью фазу, объемом около 1 мл.

Для достижения значительной степени абсолютного концентрирования необязательно прибегать непосредственно к трехфазным экстракционным системам. Аналогичный эффект наблюдается при проведении двух последовательных операций распределения элементов между двумя фазами: сначала между водной и органической, а затем между двумя органическими. Именно так поступали при разработке методик концентрирования тиоцианатных комплексов иридия из 1 л водного раствора, ванадия из растворов 5–8 М HCl, германия из оксалатных растворов, объемом 0,5 л. Элементы извлекали хлороформным (броформным в случае иридия) раствором ДАИП или ДАГ, а затем получали аналитический концентрат, расслаивая отдельный экстракт каким-либо инертным растворителем (деканом, керосином и др.). Такой прием имеет смысл использовать при большом объеме водного раствора, медленном установлении равновесия, низком коэффициенте распределения иона металла, при наличии осадка.

*Распределение элементов в неводных расслаивающихся системах, содержащих соли диантипирилметана.* Преимущество двойного концентрирования элементов в двухфазных системах по сравнению с трехфазной экстракцией диантипирилалканами становится очевидным, когда возникает за-

дача выделения лишь одного компонента сложной смеси с высокой степенью абсолютного концентрирования. Диантипирилалканы как групповые реагенты не обеспечивают достаточной избирательности концентрирования в третью фазу. Если же процессы концентрирования из водных растворов и в органической фазе разобщить, то на стадии экстракции элемента из водных растворов можно использовать самые избирательные экстрагенты, а на стадии расслаивания отделенного от рафината экстракта – соли диантипирилалканов для перевода элемента в органическую микрофазу (соответствующую третьей фазе при трехфазной экстракции). Действенность предложенной схемы, сочетающей избирательность с высокой степенью абсолютного концентрирования микроэлемента, подтверждена разработкой способов получения аналитических концентратов серебра, золота, таллия, германия.

***Получение аналитического концентрата серебра.*** Серебро (100 мкг) извлекают из 500 мл 0,1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  25 мл 0,05 М раствора дифенилтиомочевины в хлороформе в течение 30 мин. Профильтрованную аликвоту экстракта (20 мл) переносят в сухую делительную воронку с оттянутым носиком, приливают хлороформный раствор хлорида ДАГ, тиоцианата или иодида ДАМ, а также инертный растворитель – керосин. Установлено, что в системе с хлоридом ДАГ образующаяся микрофаза кристаллизуется через 15 мин. Тиоцианат и иодид ДАМ обеспечивают переход 99% серебра в микрофазу, поскольку атомно-эмиссионный анализ большой по объему органической фазы показал наличие в ней ~1 мкг серебра. Такие результаты получаются, если для расслаивания добавлять керосин из расчета 8–11 мл на каждые 10 мл хлороформного раствора. Для поддержания объема микрофазы в пределах 0,5 мл необходимо вводить 0,3 г соли.

При определении содержания серебра и остальных элементов в микрофазе атомно-эмиссионным методом требуется сочетать максимальное концентрирование с оптимальными условиями анализа концентрата (достаточная для удержания микрофазы на плоской поверхности угольного электрода адгезия, минимальное влияние органических веществ на чувствительность

определения, выбор источника и режима возбуждения спектра и т. д.). Градуировочные графики, при построении которых для концентрирования серебра использованы тиоцианат и иодид ДАМ, имеют одинаковый угловой коэффициент. Выбор сделан в пользу иодида ДАМ ввиду большей вязкости микрофазы с этой солью, которая лучше удерживается на торце электрода.

При выделении серебра из хлоридных, нитратных, сульфатных растворов экстракцией дифенилтиомочевинной степень абсолютного концентрирования элемента не превышает 20, так как при большем отношении объемов водной и органической фаз извлечение становится не количественным. За счет расслаивания экстракта степень абсолютного концентрирования серебра увеличивается в 50 раз. Она составляет  $\sim 1 \cdot 10^3$ , так как объем водной фазы 500 мл, а концентрата  $\sim 0,5$  мл. С помощью предложенного приема можно получить аналитический концентрат из ультраразбавленного по серебру водного раствора, содержащего до 0,2 мкг/л серебра и более 10 г/л сопутствующих элементов.

***Получение аналитического концентрата золота.*** После извлечения в течение 15 мин 100 мкг золота из 100 мл 0,1 М раствора HCl 15 мл дизельного топлива расслаивают отделенный экстракт с помощью хлороформного раствора хлорида ДАГ, тиоцианата и иодида ДАМ. Две последние соли обеспечивают переход 99% золота в микрофазу. Однако угловой коэффициент градуировочного графика, построенного в условиях расслаивания экстракта иодидом ДАМ, больше. Это снижает предел обнаружения золота в микрофазе, содержащей иодид ДАМ. Кроме того, микрофаза с иодидом ДАМ более вязкая и лучше удерживается на торце электрода. Учитывая преимущества иодидной соли, расслаивают в дальнейшем экстракты с помощью ее хлороформного раствора. Объем микрофазы зависит от количества иодида ДАМ и для нанесения микрофазы на 7 электродов вводят 0,2 г соли. Для расслаивания к 10 мл дизельного топлива необходимо добавлять 5–8 мл хлороформа. При отношении объемов растворителей дизельное топливо : хлороформ >

10:5 микрофаза кристаллизуется, а при отношениях  $< 10:8$  экстракт не расслаивается.

При выделении золота жидкостной экстракцией дизельным топливом степень абсолютного концентрирования элемента находится в пределах 10 (в нашем случае  $V : V_0 = 100:15$  ( $\sim 7$ )). Увеличению отношения между объемами водного раствора и дизельного топлива препятствует уменьшение степени извлечения золота. За счет расслаивания экстракта степень абсолютного концентрирования увеличивается до 250 (объем водной фазы 100 мл, а концентрата  $\sim 0,4$  мл), т. е. возрастает более чем в 30 раз по сравнению с однократным концентрированием из водных растворов. Использование предложенного приема позволяет получить аналитический концентрат из ультраразбавленного по золоту водного раствора, содержащего до 0,5 мкг/л золота, при соотношении элемент-основы : золото до  $10^6$ .

Трансформаторное масло – более избирательный экстрагент золота, чем дизельное топливо. При добавлении к трансформаторному маслу хлороформного раствора иодида ДАМ также образуется система с двумя жидкими фазами, причем золото распределяется между ними весьма неравномерно. Более 99,5% элемента переходит в микрофазу, т. е. получается аналитический концентрат золота. Ввиду значительной вязкости трансформаторного масла слои разделяются медленно.

***Получение аналитического концентрата золота и таллия.*** Для избирательного выделения золота (III) и таллия (III) из водных растворов использована экстракция хлорексом, а для расслаивания экстракта – тиоцианат, дитиоцианат или иодид ДАМ. Для изучения влияния различных солей и растворителей на расслаивание системы с хлорексом в делительную воронку вводили 6 мл хлорекса, 0,1 г соли ДАМ, перемешивали для получения гомогенного раствора, который затем титровали инертным органическим растворителем до появления опалесценции, свидетельствующей о расслоении. Ввиду ограниченной взаимной растворимости хлорекса и бензола (декана, гексадекана) эти растворители не применяют. В отличие от них петролейный



эфир, керосин смешиваются с хлорексом в любых соотношениях и введение в их смесь солей ДАМ приводит к образованию системы с двумя жидкими фазами.

Область двухфазного жидкого равновесия существует при объемном отношении хлорекс : петролейный эфир, равном  $6:(10\div30)$ , независимо от состава соли. При объемном отношении растворителей хлорекс : петролейный эфир  $> 6:9$  расслаивание не наблюдается, а при отношении  $< 6:30$  микрофаза кристаллизуется. При объемном отношении хлорекс : петролейный эфир, равном  $6:25$ , объем микрофазы уменьшается до 0,5 мл при значительном увеличении ее вязкости.

После экстракции в течение 5 мин золота и таллия из 25 мл, 2 М по HCl раствора, 7 мл хлорекса, аликвоту экстракта (6 мл) расслаивали добавлением 0,1 г соли и 25 мл петролейного эфира. Микрофазу отбрасывали, а оставшуюся органическую фазу отфильтровывали в фарфоровый тигель на 0,1 г угольного порошка, выпаривали и подвергали атомно-эмиссионному анализу. Представленные в табл. 31 результаты показывают, что золото и таллий количественно концентрируются в микрофазе независимо от состава соли ДАМ.

Таблица 31. Влияние природы солей ДАМ на концентрирование 25,0 мкг золота и таллия

Соль ДАМ	Содержание в микрофазе, мкг		Концентрирование в микрофазе, %	
	Au	Tl	Au	Tl
Иодид	23,7	24,2	95	96
Тиоцианат	24,2	24,8	97	99
Дитиоцианат	24,0	23,5	96	94

**Получение аналитического концентрата германия.** Германий (100 мкг) извлекают из 100 мл 9 М HCl 15 мл тетрахлорида углерода в течение 5 мин. Для увеличения степени абсолютного концентрирования к помещенной в другую делительную воронку аликвоте (10 мл) экстракта приливают хлороформный раствор хлорида, иодида или тиоцианата ДАМ. Оказалось, что в системе с хлоридной солью микрофаза кристаллизуется. При расслаивании

экстракта растворами иодида и тиоцианата ДАМ германий на 97,5–98% переходит в микрофазу. Угловой коэффициент градуировочного графика, построенного в условиях концентрирования германия с помощью тиоцианата ДАМ, больше, поэтому для образования микрофазы вводят 0,3 г тиоцианатной соли. Оптимальное отношение объемов растворителей тетрахлорид углерода : хлороформ = 10: (5÷6). Аналогичные результаты получаются при замене тетрахлорида углерода керосином.

При выделении германия жидкостной экстракцией тетрахлоридом углерода отношение между объемами 9 М раствора HCl и экстрагента равняется 7. Увеличению этого отношения, а тем самым и степени абсолютного концентрирования германия, препятствует уменьшение его извлечения. За счет расслаивания экстракта степень абсолютного концентрирования увеличивается в 30 раз. Она составляет более 200 при объемах водной фазы 100 мл и концентрата – менее 0,5 мл. Использование предложенного приема позволяет получить аналитический концентрат из ультраразбавленных по германию водных растворов, содержащих до 5 мкг/л германия и до 5 г/л элементов основы.

***Концентрирование элементов при расслаивании неводных растворов хелатов солями ДАМ.*** По классификации Ю. А. Золотова и Н. М. Кузьмина, при экстракции неорганических веществ из водных растворов в органическую фазу переходят простые молекулы с ковалентными связями, например, бромид мышьяка (III), оксид осмия (VIII); хелаты; координационно-сольватированные смешанные комплексы; минеральные кислоты; комплексные металлокислоты; координационно-несольватированные соли; гетерополисоединения; разные соединения.

Среди перечисленных восьми типов соединений по значимости в аналитической химии выделяются хелаты, поэтому для оценки перспективности предложенного способа концентрирования изложенные результаты работ дополнены данными об экстракции элементов из неводных растворов хелатов. Для получения такой информации определенные группы элементов извлека-

ли из водных растворов в виде 8-гидроксихинолинов, дитизонатов, диэтилдитиокарбаминатов или купферонатов в условиях, приведенных в работах. К отфильтрованной аликвоте хлороформного экстракта (10 мл), содержащего 8-гидроксихинолины или купферонаты металлов, а для дитизонатов к объединенному экстракту приливали 2 мл 15%-ного хлороформного раствора иодида или тиоцианата ДАМ. К экстракту, содержащему диэтилдитиокарбаминаты, добавляли сухую смесь солей ДАМ в соотношении по массе 1:1 и расслаивали экстракты на две фазы инертным растворителем. Объемное соотношение хлороформ : инертный разбавитель выбирали на основе результатов физико-химического анализа тройных систем с иодидом и тиоцианатом ДАМ. Оно составляет для смесей хлороформа с гексадеканом (керосином) 1:1 и хлороформа с петролевым эфиром 2:3.

Таблица 32. Распределение элементов по фазам при извлечении из водных растворов и последующем расслаивании хлороформных экстрактов хелатов

Хелатообразующий реагент	Определяемый элемент	Степень извлечения из водного раствора, %	Степень извлечения в микрофазу, %	Аналитическая линия, нм*
8-Гидроксихинолин	Bi	92–96	96–99	306,7
	Cd	94–95	97–99	228,8
	Ga	92–96	96–98	287,4
	In	93–98	95–97	303,9
	Ni	94–96	97–99	305,0
	Pb	94–97	99	283,3
	Tl (III)	92–95	99	276,7
Дитизон	Bi	93–96	99	289,7
	Cd	94–97	99	228,8
	Pb	95–96	99	283,3
	Zn	93–95	97–98	334,5
Диэтилдитиокарбаминат натрия	As (III)	93–99	94–98	234,9
	Bi	94–96	95–97	306,7
	Te (IV)	94–99	95–97	238,6
Купферон	Au (III)	96–98	96–97	267,5
	Hg (II)	96–98	96–97	253,6

\* – Условия атомно-эмиссионного определения: генератор ДГ–2, спектрограф ИСП–28, ширина щели – 0,01 мм, аналитический промежуток – 3 мм, напряжение – 220 В, сила тока – 8 А, экспозиция – 90 с.

Для проверки полноты извлечения микроколичеств элементов в микрофазу проводили экстракцию из водных растворов, содержащих по 100 мкг Bi, Cd, Ga, In, Ni, Pb, Tl (III) 0,1 М раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе; из растворов, содержащих по 50 мкг Bi, Cd, Pb и Zn – 3 мл 0,01%-ного хлороформного раствора дитизона (7 экстракций, время контактирования фаз – 1 мин); из 50 мл 0,01 М водного раствора диэтилдитиокарбамината натрия, содержащего по 100 мкг As (III), Bi и Te (IV) – 15 мл хлороформа; из 50 мл 0,02 М раствора купферона, содержащего по 100 мкг Au (III) и Hg (II) – 15 мл хлороформа. В каждом случае отделенные хлороформные экстракты расслаивали добавлением петролейного эфира. Содержание оставшихся в водной и органической фазах элементов контролировали атомно-эмиссионным методом. Представленные в табл. 32 результаты свидетельствуют о количественном выделении указанных элементов в микрофазу.

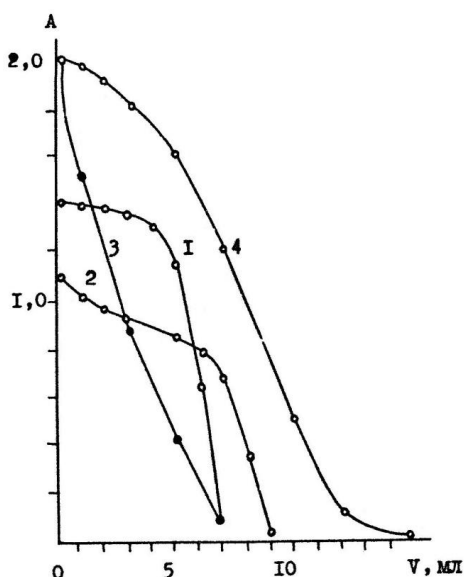


Рис. 47. Кривые титрования дитизонатов цинка (1), кадмия (2, 3), ртути (4) хлороформными растворами дитиоцианата (1, 2) и иодида (3, 4) ДАМ; 1, 2, 3 –  $2 \cdot 10^{-3}$  М, 4 –  $2 \cdot 10^{-4}$  М раствор соли ДАМ

В результате дополнительной экстракции из неводного раствора степень абсолютного концентрирования микроэлементов увеличивается в случае 8-гидроксихинолинов, диэтилдитиокарбаминатов и купферонатов в 30 раз, дитизонатов – 40 раз. Экстракция хелатов использована для определения микропримесей в растворах неорганических солей Ca, K, Li и Na с относительным стандартным отклонением меньше 0,25.

Переход элементов в микрофазу обусловлен протеканием обменных реакций между хелатами и солями ДАМ. Такое заключение следует из

рассмотрения влияния дитиоцианата, иодида ДАМ на спектральные характе-

ристики хлороформных растворов дитизонатов и ацетилацетоната кобальта. Однозамещенные дитизонаты металлов получены добавлением титрованного  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М раствора дитизона в хлороформе к водному раствору соли цинка, кадмия, ртути или кобальта, содержащему избыток элемента по отношению к реагенту. Концентрация дитизонатов в хлороформе установлена спектрофотометрически. Затем в мерные колбы вместимостью 25 мл прибавляли отмеренный объем дитизоната металла и 1, 2, 3 и т. д. мл хлороформного раствора дитиоцианата или иодида ДАМ. Разбавляли хлороформом до метки, измеряли оптическую плотность растворов при двух длинах волн и рассчитывали концентрацию дитизонатов.

Установлено, что добавление раствора соли ДАМ к дитизонатам металлов вызывает ослабление окраски дитизонатов и появление зеленого цвета свободного дитизона в конце титрования. Форма кривых титрования (рис. 47) свидетельствует о разрушении дитизонатов и переходе металлов в конечном счете в ионные ассоциаты с протонированной формой ДАМ.

При расчете констант равновесия реакций дитизонатов цинка и кадмия с дитиоцианатом ДАМ наблюдается систематическое увеличение значений получаемой величины, что связано, по-видимому, с многостадийностью процесса перехода дитизонатов в ацидокомплексы. Косвенным подтверждением перехода элементов в ацидокомплексы служит соответствие между объемом титранта, необходимым для разрушения дитизонатов на 50% ( $V_{50}$ ), и константами нестойкости тиоцианатных и иодидных комплексов металлов.

Комплекс	$\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$\text{CdI}_4^{2-}$
$\text{pK}_{\text{нест}}$	3,7	3,0	1,8	29,8	6,1
$V_{50}$ , мл	3,6	5,5	8,0	1,5	5,4

Прямым доказательством является совпадение спектра поглощения ионного ассоциата кобальта с ДАМ, полученного непосредственно при экстракции из тиоцианатных растворов и при разрушении хлороформного раствора ацетилацетоната кобальта дитиоцианатом ДАМ.

Следует отметить, что распределение элементов между жидкими органическими фазами изучалось и при использовании других экстрагентов, в частности, триоктилфосфиноксида и ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной кислоты.

На основе изложенной информации сделаны следующие выводы:

1. Работы по экстракции элементов в системах с двумя органическими фазами характеризуются существенной новизной, ибо в них предсказана и подтверждена способность простых солей ДАМ экстрагировать элементы из неводных растворов.
2. Дополнительный переход элементов из большого объема в малый при расщеплении экстракта повышает степень абсолютного концентрирования на 1–2 порядка и позволяет обойтись без минерализации экстракта, что весьма важно, когда элементы находятся в виде легколетучих ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AsBr}_3$ ) или взрывоопасных (перхлораты) соединений, в случае высококипящих разбавителей (трансформаторное масло, дизельное топливо, керосин) или затруднений с рекстракцией из-за образования очень устойчивых комплексов с реагентом (нефтяными сульфидами и ди-(2-этилгексил)-дитиофосфорной кислотой).
3. Независимо от типа существующих в неводном растворе соединений (простых молекул с ковалентными связями ( $\text{GeCl}_4$ ); координационно-сольватированных смешанных комплексов (сольватов солей серебра с дифенилтиомочевинной и хлорида золота с нефтяными сульфидами); хелатов металлов (8-гидроксихинолинов, купферонатов, дитизонатов, диэтилдитиокарбаминатов)) элементы более чем на 90% концентрируются в образующейся при расщеплении микрофазе. Соли ДАМ можно рассматривать как универсальные экстракционные реагенты для неводных сред.
4. Эффективность концентрирования с помощью тиоцианатов и иодида ДАМ легко прогнозировать, поскольку в микрофазу переходят те элементы, которые хорошо извлекаются из тиоцианатных и иодидных водных растворов хлороформным раствором ДАМ.

**Экстракционно-атомно-эмиссионный метод анализа без минерализации концентрата.** В арсенале методов анализа с предварительным экстракционным разделением матрицы и микроэлементов наиболее распространен химико-спектральный вариант. Его популярность связана с многоэлементностью атомно-эмиссионного анализа, простотой и доступностью аппаратуры. Однако химико-спектральный метод имеет некоторые недостатки. Перед поступлением на анализ содержащий микроэлементы экстракт подвергают трудоемкой обработке, состоящей из операций выпаривания растворителя, озоления и прокаливания органического остатка, разбавления графитом, наполнения электродов. Длительная подготовка экстракта к анализу, во время которой не исключена потеря вещества, увеличивает случайную и систематическую погрешность результатов, удлинняет сроки выполнения определений.

На основании исследований по распределению реагентов и элементов в трехфазных водных и двухфазных неводных экстракционных системах разработан вариант экстракционно-атомно-эмиссионного анализа без минерализации концентрата, отличающийся от традиционных перенесением третьей фазы или микрофазы непосредственно на электроды. Благодаря большой вязкости концентрат хорошо удерживается на плоской поверхности угольного электрода. Регулируя объем третьей фазы или микрофазы количеством введенного диантипирилалкана или соли ДАМ доводят объем концентрата до 0,5 мл и менее и переносят его по каплям из делительной воронки с оттянутым носиком на торцы нескольких (от 3 до 12) электродов. После сушки на воздухе подготовленные для анализа пробы фотографируют на один спектр для достижения максимальной чувствительности. Оптимальные условия фотографирования спектров определяют экспериментально. Знание оптимального состава водной фазы при двухфазной экстракции диантипирилалканами значительно облегчает разработку химико-спектральных методик благодаря сохранению общих закономерностей извлечения элементов как в двухфазных, так и трехфазных системах. При экстракции микроэлементов реагент

вводится в большом избытке, поэтому процесс расслаивания экстракта на две фазы определяется соответствующей простой солью реагента, следовательно, оптимальный состав смеси растворителей легко найти, используя изотермы растворимости тройных модельных систем.

Методиками, основанными на концентрировании в трехфазных или неводных экстракционных системах, охвачено определение 25 элементов (Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, As, Bi, Te, Co, Pd, Pt), следовательно, можно говорить о разработке принципиально нового варианта химико-спектрального анализа с атомно-эмиссионным определением микроэлементов непосредственно в концентрате. Его применение сокращает в 2–4 раза время выполнения определений, улучшает их метрологические характеристики, упрощает анализ. Вместо комбинированного метода, каковым в большинстве случаев является экстракционно-атомно-эмиссионный анализ, предположен гибридный метод без дополнительной переработки органического концентрата микроэлементов перед вводом в источник возбуждения.

*Методики экстракционно-атомно-эмиссионного определения элементов.*

**Ртуть, скандий, олово.** Тиоцианатная система наиболее перспективна для группового выделения примесей при получении или анализе высокочистых веществ. Разработана методика определения микрограммовых количеств ртути, скандия, олова после экстракции последних раствором ДАМ в смеси бензола с хлороформом 7:3 по объему. Элемент сравнения – кобальт – концентрируется вместе с определяемыми элементами в третьей фазе.

Ртуть, скандий, олово определяли в щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементах, алюминии, хrome, марганце и других объектах. Следует отметить возможность определения скандия в лантанидах. Предел обнаружения по 3S-критерию 2 мкг ртути, скандия, 1 мкг олова, относительное стандартное отклонение при 10 параллельных определениях для 10 мкг ртути – 0,11, скандия – 0,09, олова – 0,05.



Выполнение определения. Содержащий 2–50 мкг ртути, скандия, олова раствор помещают в делительную воронку, добавляют 1 мл стандартного раствора хлорида кобальта с  $T_{Co}=10$  мкг/мл, приливают раствор хлороводородной или серной кислоты, а также 50%-ного тиоцианата аммония, чтобы создать концентрацию ионов водорода 1–2 М и тиоцианата – 5% при общем объеме водной фазы 20–30 мл. Затем вводят 15 мл смеси бензола с хлороформом 7:3, содержащей 0,5 г ДАМ, и экстрагируют микроэлементы 10 мин. После разделения слоев нижнюю фазу наносят по каплям на торцы 10 угольных электродов. Жидкий концентрат подсушивают на воздухе и фотографируют спектры без перемещения кассеты с помощью спектрографа ИСП–28 на фотопластинки спектральные при ширине щели 0,01 мм и аналитическом промежутке 3 мм. Верхний электрод заточен на усеченный конус с площадью диаметром 2 мм, нижний – плоский, диаметром 6 мм. Источник возбуждения – искровой генератор ИГ–3, схема простая, сила тока 3 А, напряжение 200 В, емкость 0,02 мкФ, индуктивность 0,15 мГн, экспозиция 15 с.

Градуировочные графики строят в координатах: логарифм относительной интенсивности аналитической пары линий с учетом фона – логарифм абсолютного количества определяемого элемента в мкг. Фон измеряют в минимуме отклонения справа от линии определяемого элемента. Аналитические линии, нм: 253,6 Hg, 255,2 Sc, 284,0 Sn, 241,2 Co. Градуировочные графики можно строить на основе синтетических образцов сравнения, но предпочтительнее в качестве матрицы использовать предварительно очищенный от определяемых элементов и кобальта объект анализа.

**Серебро.** При 1%-ном содержании тиоцианата аммония из раствора, 1 М по серной кислоте, количественно извлекается серебро, причем увеличение объема водной фазы до 1 л не сказывается на полноте концентрирования элемента. Для ускорения достижения равновесия экстрагируют серебро из 1 л ультраразбавленного водного раствора с содержанием элемента 0,6 мкг/л хлороформным раствором ДАМ (0,35 г реагента в 6 мл растворителя), затем экстракт переносят в другую делительную воронку и расслаивают 14 мл бен-

зола. Образовавшуюся нижнюю микрофазу наносят на торцы 6–8 электродов, подсушивают на воздухе и фотографируют спектры без передвижения кассеты. Интервал определяемых содержаний серебра – 0,2–3,0 мкг, предел обнаружения – 0,15 мкг, относительное стандартное отклонение – 0,12 в случае 1,0 мкг серебра при 7 параллельных определениях.

Разработана методика определения серебра после его избирательного извлечения ДАМ из бромидно-нитратных растворов. Изменение условий фотографирования спектров привело к уменьшению предела обнаружения серебра до 0,01 мкг.

**Кадмий, скандий, висмут.** Эти элементы количественно извлекаются из иодидных растворов ДАМ в хлороформ. При замене хлороформа на его смесь с бензолом система становится трехфазной, что позволяет избежать минерализации концентрата при экстракционно-атомно-эмиссионном определении перечисленных элементов.

Для построения градуировочных графиков экстрагируют в трехфазной системе известные количества кадмия, скандия, висмута и элемента сравнения – ртути (44 мкг). Усреднение ведут по 15 спектрам. Градуировочные графики строят в координатах: разность почернения линий определяемого элемента и внутреннего стандарта – логарифм абсолютного количества определяемого элемента в мкг. Изучение влияния магниевой, алюминиевой, лантановой, хромовой, марганцевой, железной основ и др. показало, что 6–100 мкг кадмия, скандия, висмута можно определять по единому для каждого элемента градуировочному графику независимо от состава основы. Предел обнаружения составляет 2 мкг скандия, висмута, 3 мкг кадмия, а относительное стандартное отклонение при определении 20 мкг кадмия, скандия, висмута – 0,11, 0,09, 0,12 соответственно при  $n = 5$ .

**Цирконий, гафний.** Предложено две методики экстракционно-атомно-эмиссионного определения циркония, гафния с отличающимися условиями выделения этих элементов из матрицы и идентичными условиями атомно-эмиссионного анализа их концентратов. Хотя цирконий и гафний хорошо из-

влекаются из концентрированных растворов азотной и хлороводородной кислот соответственно ДАМ и ДАГ, но хлоридная система более избирательна. Действительно, из 8–9 М HCl не экстрагируются Mg, Al, Ca, Sc, Y, PЗЭ, Ti(III), Th, V(IV), Cr(III), Ni. Извлекающиеся вместе с цирконием, гафнием элементы, например, Zn, Cd, Ga, In, Sn, Tl, Bi, U, Fe(III), можно полностью удалить экстракцией ДАМ из 2–4 М HCl, что создает возможность определения циркония, гафния в присутствии обычно встречающихся в ходе анализа элементов. Предел обнаружения циркония – 2 мкг, гафния – 4 мкг, в случае 9,1 мкг циркония относительное стандартное отклонение 0,05–0,18, а фактор селективности  $4 \cdot 10^4$ – $1,2 \cdot 10^6$  в зависимости от состава основы (табл. 33).

Таблица 33. Химико-спектральное определение 9,1 мкг циркония в хлоридной системе с расслаиванием экстракта ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Основа, г		Мольное отношение Me: Zr	$\bar{X} \pm \delta$ , мкг	$S_r \cdot 10^2$
BeCO <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O	4,0	$2,8 \cdot 10^5$	$9,5 \pm 0,8$	8,8
Mg, металл	3,0	$1,2 \cdot 10^6$	$9,2 \pm 0,5$	5,5
Al, металл	3,0	$1,1 \cdot 10^6$	$8,8 \pm 0,5$	5,5
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	$2,2 \cdot 10^5$	$9,0 \pm 0,5$	5,5
YCl <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	1,5	$7,0 \cdot 10^4$	$9,0 \pm 0,6$	6,6
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0	$1,2 \cdot 10^5$	$9,9 \pm 1,3$	14,3
Ce <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	2,0	$7,2 \cdot 10^4$	$9,6 \pm 0,6$	6,6
Ti, металл	1,8	$3,7 \cdot 10^5$	$8,6 \pm 1,0$	11,0
ThCl <sub>4</sub>	1,5	$4,0 \cdot 10^4$	$9,4 \pm 1,6$	17,6
CrCl <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	5,0	$1,5 \cdot 10^5$	$9,5 \pm 0,6$	6,6

Образец	Содержание Zr по паспорту, %	Найдено Zr, % ( $n = 5$ , $P = 0,95$ )	$S_r$
C-11	0,10	$0,10 \pm 0,02$	0,12
1236	0,18	$0,17 \pm 0,02$	0,09

При растворении образца в азотной кислоте цирконий, гафний концентрируют из 6 М раствора, используя в качестве экстрагента раствор ДАМ в бензольно-хлороформной смеси 7:3. Присутствие в пробе хлоридов и сульфатов нежелательно, так как в первом случае расширяется круг извлекающихся элементов, а во втором маскируются цирконий и гафний. При контак-

тировании водного и органического растворов система становится трехфазной. Третью фазу, содержащую более 95% циркония, гафния, подвергают атомно-эмиссионному анализу. Разработана методика определения  $2 \cdot 10^{-4}\%$  циркония в алюминиевых сплавах. Правильность методики проверена методами «введено – найдено» и анализом стандартных образцов стали.

**Бор.** Модификатор алюминиевых сплавов – бор – существенно влияет на их качество, в связи с чем разработана безэталоная чувствительная химико-спектральная методика, гарантирующая отсутствие систематической погрешности результатов анализа. Сущность методики заключается в экстракционном отделении бора от алюминиевой основы в виде ионного ассоциата тетрафторобората с протонированной формой диантипирилалкана.

Наиболее полно бор экстрагируется из смеси фтороводородной кислоты с сильными минеральными кислотами. Лучшей является серная кислота, поскольку она плохо извлекается диантипирилалканами, следовательно, сульфат-ион не конкурирует с тетрафтороборатом за реагент. Применение хлороводородной и азотной кислот нежелательно и в связи с возможностью экстракции металлхлоридных или металлнитратных комплексных анионов. Оптимальный состав водной фазы – 0,5 М по серной и 8–8,5% по фтороводородной кислотам. В случае ДАМ и низших гомологов система с тремя жидкими фазами образуется при 30–50°C. При понижении температуры третья фаза быстро кристаллизуется. Кроме того, бор концентрируется в третьей фазе на 60–70%. Для устранения этих недостатков бор следует извлекать хлороформным раствором ДАГ, а затем расслаивать отделенный экстракт петролейным эфиром. Эти операции осуществляют во фторопластовых делительных воронках, а при фотографировании спектров используют безборные электроды.

Методика довольно избирательна и позволяет определять 0,1–5 мкг бора в сплавах на основе магния, цинка, кадмия, алюминия, хрома, марганца, кобальта, никеля и др. Требуется только подобрать условия растворения сплавов, гарантирующие переводение пробы в раствор без потери бора. Пре-

дел обнаружения бора – 0,1 мкг, относительное стандартное отклонение при определении 1 мкг бора не превышает 0,11. Метод использован для аттестации на бор новых алюминиевых сплавов.

**Олово.** Оксалатный ацидокомплекс олова (IV) избирательно извлекается диантипирилалканами из смеси растворов щавелевой и серной кислот. В этих условиях ДАМ находится в хлороформе в виде основания, кристаллизующегося при добавлении к экстракту инертных растворителей, ДАГ способен удерживаться в органической фазе в виде сульфата и оксалата и уменьшение растворимости его солей приводит к выделению жидкой микрофазы, в которой на 95–97% концентрируются микроколичества олова. Микрофаза склонна к кристаллизации и ее стабилизируют иодидом ДАМ. Изучение влияния основы при соотношениях  $Me : Sn = (3-6) \cdot 10^4$  показало, что определению олова по градуировочным графикам, построенным по искусственным образцам сравнения, не мешают Cu, Mg, Zn, Cd, Pb, Sb, Bi, Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co, Ni. Предел обнаружения олова – 2 мкг, относительное стандартное отклонение при определении 8,0 мкг олова не превышает 0,15. Эффективность извлечения олова не снижается при увеличении объема водной фазы до 1 л, что позволяет концентрировать этот элемент из больших объемов ультраразбавленных растворов, содержащих  $\geq 2$  мкг/л олова.

**Индий, скандий, цирконий, гафний, торий.** При разработке методики использовано значительное влияние pH на степень извлечения элементов из трихлорацетатных растворов. Микроколичества индия, скандия, циркония, гафния, тория выделяли из индивидуальных РЗЭ (лантана, церия, неодима), которые также извлекаются хлороформным раствором ДАМ при повышении pH.

Для проверки полноты извлечения микроэлементов из водной фазы и концентрирования в микрофазе экстрагировали 160 мкг Hg (элемент сравнения в химико-спектральном методе), 203 мкг Sc, 203 мкг In, 208 мкг Zr, 276 мкг Hf, 234 мкг Th в оптимальных условиях, установленных при систематическом изучении распределения макроколичества элементов. Профильтро-

ванную аликвоту экстракта расслаивали добавлением равного объема керосина. Выделившуюся микрофазу отбрасывали, а органическую фазу и водный рафинат подвергали атомно-эмиссионному анализу. В рафинате найдено 4 мкг ртути, 2 мкг циркония, гафний, скандий и торий не обнаружены, т. е. для количественного выделения всех перечисленных элементов из водного раствора достаточно одной экстракции. Степень концентрирования ртути, индия в микрофазе достигает 96%, для остальных элементов она еще выше, поскольку скандий, цирконий, гафний, торий не обнаружены в органической фазе, оставшейся после отделения микрофазы.

Представленные в табл. 34 результаты свидетельствуют о возможности определения указанных элементов в присутствии  $1 \cdot 10^4$ -кратных количеств лантана и церия,  $1 \cdot 10^3$ -кратных количеств неодима с относительным стандартным отклонением до 0,14.

Таблица 34. Химико-спектральное определение 25 мкг In, Sc, 30 мкг Zr, 40 мкг Hf, 50 мкг Th в лантане, церии, неодиме при  $n = 5$

Определяемый элемент	Мольный избыток основы	Найдено элемента, мкг	$S_r \cdot 10^2$
(La : элемент) * $10^{-4}$			
In	0,7	26	4,4
Sc	0,7	22	10,4
Zr	0,8	29	3,3
Hf	1,2	36	10,5
Th	1,4	46	7,6
(Ce : элемент) * $10^{-4}$			
In	0,7	24	5,2
Sc	0,7	25	1,5
Zr	0,8	27	9,7
Hf	1,2	34	13,8
Th	1,4	49	2,8
(Nd : элемент) * $10^{-3}$			
In	1,4	23	8,8
Sc	1,4	24	3,2
Zr	1,7	28	8,0
Hf	2,3	35	11,5
Th	2,9	47	5,8

**Галлий, индий, таллий.** Для концентрирования микроколичеств галлия, индия и таллия (III) из хлоридных растворов выбран ДАГ, так как он превосходит ДАМ и низшие гомологи по степени извлечения хлоридных комплексов элементов и только при его использовании наблюдается расслаивание органической фазы. В случае других реагентов третья фаза не жидкая, а кристаллическая.

Выполнение определения. Навеску (0,5–1,0 г), содержащую 5–60 мкг галлия, 2–50 мкг индия и 3–50 мкг таллия, растворяют в хлороводородной кислоте и окисляют бромом таллий (I) до таллия (III). Раствор переносят в делительную воронку, добавляют раствор хлорида ртути (10 мкг Hg), приливают концентрированную хлороводородную кислоту до концентрации 6 М при общем объеме водной фазы 15–20 мл, вводят 3 мл хлороформа с растворенными в нем 0,2 г ДАГ. После извлечения микроэлементов экстракт фильтруют в другую воронку, а рафинат и фильтр промывают 1 мл хлороформа. К объединенным экстрактам добавляют 4 мл петролейного эфира. Выделившуюся микрофазу наносят на торцы 3 электродов, сушат на воздухе и фотографируют на один спектр без передвижения пластинки, используя в качестве источника возбуждения дуговой генератор ДГ–2 при силе тока 6 А и напряжении 220 В, экспозиция 10 с. Аналитические линии, нм: 253,6 Hg, 287,4 Ga, 303,9 In, 276,8 Tl.

Предел обнаружения, мкг: Ga – 3, In – 1, Tl – 2, относительное стандартное отклонение при определении микроэлементов в Be, Mg, Al, Sc, Y, La, Ce, Th, Cr и их соединениях по единым градуировочным графикам, построенным по синтетическим образцам сравнения, колеблется в пределах 0,1–0,2. Мешают определению Zn, Cd, Pb, извлекающиеся вместе с микроэлементами из хлоридных растворов. В этих случаях для каждой основы строят свои градуировочные графики.

**Золото.** При широко распространенном растворении образцов с драгоценными металлами в царской водке золото находится в растворе в виде тетрахлораурата, хорошо извлекающегося диантипирилалканами. Принимая во внимание

результаты физико-химического анализа четверной системы вода – хлористый водород – бензол – ДАГ, в которой имеется область трехфазного жидкого равновесия при разработке методики в качестве экстрагента золота использован бензольный раствор ДАГ. Для установления оптимальной кислотности изучено распределение ДАГ по фазам. Для этого к 20 мл хлороводородной кислоты определенной концентрации прибавляют равный объем 0,125 М раствора ДАГ в бензоле. При встряхивании объемы водной и бензольной фаз изменяются за счет образования третьей фазы, поэтому встряхивание выполняют в мерных цилиндрах. После отстаивания определяют содержание реагента в водной и бензольной фазах титриметрическим методом, а количество его в третьей фазе, ввиду ее малого объема, рассчитывают по разности.

Как следует из табл. 35, более 90% реагента сосредоточивается в третьей фазе в интервале кислотности водного раствора 1–8 М по HCl, что должно обеспечить концентрирование золота в третьей фазе. Действительно, более 90 % золота переходит в нее в указанном интервале кислотности.

Таблица 35. Распределение реагента и 100 мкг золота\* по фазам в зависимости от кислотности водного раствора

C <sub>HCl</sub> , М	Содержание реагента и элемента, %					
	Водная фаза		Бензольная фаза		Третья фаза	
	ДАГ	Au	ДАГ	Au	ДАГ	Au
0,5	4,7	0,1	41,5	17,0	53,8	83,0
1,0	2,7	0,1	3,0	7,7	94,4	92,4
2,0	1,4	0,1	0,8	4,4	97,8	95,5
3,0	1,9		0,3		97,8	
4,0	2,2	0,1	0,3	4,4	97,5	95,6
5,0	2,7		0,3		97,0	
6,0	3,0	0,1	0,3	4,8	96,7	95,2
7,0	4,6		0,3		95,1	
8,0	8,4	0,1	0,3	6,0	91,3	94,0
9,0	16,3		0,3		83,4	
10,0	23,2		0,8		76,0	

\* – Экстрагент Au – 5 мл 0,5 М раствора ДАГ в бензоле

Золото рекомендуется концентрировать из 2–3 М растворов HCl. При увеличении концентрации кислоты не исключена кристаллизация третьей



фазы. Для предотвращения потери золота в бензольной фазе объем экстрагента уменьшен до 1 мл.

Изучение влияния элементов основы на результаты определений (табл. 36) показало, что золото можно определять в теллуре, меди, никеле, кобальте, в присутствии элементов платиновой группы, пользуясь градуировочным графиком, построенным по синтетическим образцам сравнения. Если в пробах присутствует железо, которое частично извлекается с золотом и элементом сравнения – таллием, то в спектре линия железа накладывается на линию таллия. В этом случае градуировочный график строят по абсолютным значениям почернений линии золота.

Таблица 36. Результаты химико-спектрального определения золота в хлоридной трехфазной системе ( $n = 5$ )

Основа, г		Отношение масс Me : Au	Введено Au, мкг	Найдено Au, мкг	$S_r \cdot 10^2$
Fe	0,1	$1 \cdot 10^5$	1,0	0,89	9
Cu	0,6	$1,2 \cdot 10^6$	0,5	0,57	12
Te	0,55	$5,5 \cdot 10^5$	1,0	0,91	7
Ni	1,0	$2 \cdot 10^6$	0,5	0,55	8
Co	1,25	$1,25 \cdot 10^6$	1,0	1,12	11
Cr	1,0	$1 \cdot 10^6$	1,0	1,07	5
Zn	1,0	$2 \cdot 10^6$	0,5	0,57	13
Cd	0,5	$5 \cdot 10^5$	1,0	0,93	6
Pb	0,6	$6 \cdot 10^5$	1,0	0,90	9
Pt	0,001	$1 \cdot 10^3$	1,0	0,95	4
Pd	0,001	$1 \cdot 10^3$	1,0	0,96	6

Для улучшения метрологических характеристик метода в водную фазу следует добавлять сульфат аммония. Введение 3 г сульфата аммония перемещает третью фазу на середину и одновременно уменьшает экстракцию железа. После встряхивания и отстаивания нижний водный слой сливают, добавляют 5 мл 2 М HCl и повторяют встряхивание. При этом золото и таллий остаются в третьей фазе, а большая часть железа реэкстрагируется в водный слой. Переместившуюся вниз третью фазу переносят на электроды. Возможно маскирование железа фосфорной кислотой.

Наличие в пробах цинка, кадмия, свинца осложняет анализ за счет кристаллизации третьей фазы. В этих случаях золото не экстрагируют, а осаждают. В анализируемый раствор добавляют по каплям 5 мл 4%-ного раствора ДАГ в 1–2 М НСl, нагретого до 60–70°C. Выделившийся осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном объеме хлороформа и этот раствор переносят на электроды.

Предел обнаружения золота – 0,1 мкг, относительное стандартное отклонение при определении 0,5 или 1,0 мкг золота – 0,04–0,13. Правильность методики установлена методом добавок и сравнением с экстракционно-фотометрическим определением золота с использованием хромпиразола I (табл. 37).

Таблица 37. Результаты определения золота (г/т) в золотоносных песках (n = 5, P = 0,95)

№ образца	Химико-спектральный метод			Экстракционно-фотометрический метод		
	$\bar{x}$	$S \cdot 10^2$	$\pm\delta$	$\bar{x}$	$S \cdot 10^2$	$\pm\delta$
1	0,10	4,2	0,03	0,10	3,5	0,03
2	0,24	2,6	0,02	0,22	1,9	0,01
3	0,20	1,8	0,01	0,19	2,2	0,02
4	0,67	3,0	0,02	0,69	3,8	0,03

Для объектов с большим содержанием железа разработан способ концентрирования золота из иодидных растворов. Полнота извлечения золота ДАМ сохраняется при значительном варьировании концентрации ионов водорода (0,3–5,0 М) в иодид-ионов (1–10% KI). Для дальнейшего концентрирования золота в микрофазе использован петролейный эфир фракции 70–100°C. Оптимальное объемное отношение растворителей хлороформ : петролейный эфир составляет 10:14. Коэффициент концентрирования золота из железной основы –  $1 \cdot 10^6$ , а степень абсолютного концентрирования – 50–100.

Условия концентрирования в хлоридной, иодидной трехфазных системах и определения палладия и платины в концентрате совпадают с таковыми для золота, поэтому возможно их совместное определение из одной навески, которое выполнено при анализе стандартных образцов на медной основе.

№ СО	932–76			933–76		
Элемент	Au	Pd	Pt	Au	Pd	Pt
Паспортные данные, %	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
Найдено, %	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
$\pm\delta$ (n = 5, P = 0,95)	$\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$\pm 0,1 \cdot 10^{-2}$	$\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$

**Германий.** Следует отметить избирательную методику химико-спектрального определения германия с пределом обнаружения 1 мкг и относительным стандартным отклонением не более 0,15 при определении 4,0 мкг германия. При этом фактор селективности составляет  $1,2 \cdot 10^5$  для Cu, Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Zr, V, Bi, Cr(III), Mn(II), Fe(II), Co, Ni,  $6 \cdot 10^4$  для Ga,  $5 \cdot 10^4$  для Tl(I),  $2,5 \cdot 10^4$  для In. Методика основана на извлечении триоксалатогерманиевой кислоты хлороформным раствором ДАГ и последующем расслаивании экстракта равным объемом петролейного эфира.

В качестве примеров практического применения способов концентрирования микроэлементов из неводных растворов с помощью солей ДАМ приведены методики химико-спектрального определения нормируемых элементов в кислых шахтных водах и золота в рудах.

Кислые шахтные воды с  $pH \geq 2,5$  имеют высокую минерализацию (до 20 г/л) и повышенное содержание железа, алюминия, марганца, достигающее соответственно 3,0, 1,0 и 0,01 г/л. При анализе таких вод группу нормируемых элементов отделяют от макроколичеств мешающих ионов металлов с помощью дитизона, а затем минерализуют экстракт перед атомно-эмиссионным определением. Если же к экстракту дитизонатов прибавить дитиоцианат ДАМ и инертный растворитель, например, гексан, то система расслаивается на две жидкие фазы. За счет протекания вторичной экстракции степень абсолютного концентрирования микроэлементов увеличивается в 60–100 раз, время выполнения анализа сокращается в 7–8 раз и появляется возможность определения высокотоксичной летучей ртути.

Выполнение определения. 100–200 мл шахтной воды, содержащей до 500 мг общего железа, предварительно подкисленной 5 мл конц. HCl, профильтрованной и прокипяченной с 0,5 г персульфата аммония в течение 20 мин, помещают в делительную воронку, прибавляют 10 мл 20%-ного раствора тартрата калия-натрия для предотвращения выпадения гидроксидов алюминия и железа, устанавливают аммиаком pH раствора 3,0, добавляют  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор дитизона в хлороформе порциями по 5 мл, встряхивают с каждой порцией в течение 30 с и после разделения фаз сливают нижний органический слой. Экстракцию продолжают до тех пор, пока цвет введенного раствора дитизона не перестанет изменяться. Затем экстракцию повторяют при pH 8,0. Объединенные экстракты разбавляют хлороформом до 50 мл.

К аликвоте экстракта (25 мл), помещенной в делительную воронку, прибавляют по 0,3 г дитиоцианата и иодида ДАМ, после их растворения приливают равный объем гексана. При встряхивании в течение 3–5 мин органический слой разделяется на два. Донную вязкую фазу наносят на торцы 10 угольных электродов, сушат на воздухе и сжигают в дуге переменного тока 14 А при экспозиции 15 с. Спектры фотографируют с помощью спектрографа ИСП–30 без перемещения кассеты на фотопластинки. Аналитические линии элементов, нм: Cu – 327,4; Ag – 328,1; Zn – 328,2; Cd – 228,8; Hg – 253,6; Pb – 283,3; Bi – 306,7; Co – 341,2. Градуировочный график строят в координатах: разность почернения линий определяемого элемента и фона вблизи фотометрируемой линии – логарифм абсолютного количества определяемого элемента в мкг.

Сравнение двух способов разрушения хелатов – с помощью соли ДАМ и озоления – выполнено на искусственном образце, отвечающем по составу кислой шахтной воде. В первом случае в аликвоте экстракта дитизонаты разрушали добавлением соли ДАМ и гексана; во втором – из такой же аликвоты экстракта отгоняли большую часть растворителя на водяной бане, остаток количественно переносили в тигель, смешивали с 80 мг спектрографической основы (графитовый порошок :  $K_2SO_4$  :  $Ce^{4+}$  :  $Sr^{2+}$  = 2:1:0,006:0,006), испа-

ряли под лампой и озоляли в муфельной печи при 350°C в течение 20 мин. Сухой остаток перемешивали, набивали в кратеры угольных электродов и анализировали атомно-эмиссионным методом на спектрографе ИСП–30 при условиях: дуга переменного тока – 14 А, межэлектродный промежуток – 3 мм, экспозиция – 100 с.

Представленные в табл. 38 результаты сравнительной оценки двух методик свидетельствуют о том, что все микроэлементы количественно переходят в микрофазу. Относительное стандартное отклонение в зависимости от определяемого элемента колеблется в пределах 0,03–0,19. Расхождение результатов анализа по двум методикам, рассчитанное по t-критерию, статистически незначимо.

Таблица 38. Сравнительная оценка методик анализа шахтных вод  
при  $n=9$ ,  $P = 0,95$ ,  $t_{\text{табл}}=2,26$

Элемент	Введено, мкг	Найдено				t <sub>эксп.</sub>	Предел обнару- жения, мкг	
		с озолением		с солью ДАМ			с озо- лением	с со- лью ДАМ
		мкг	S <sub>Г</sub>	мкг	S <sub>Г</sub>			
Cu	5,0	5,0	0,09	5,1	0,10	0,34	0,5	1,0
Ag	5,0	6,1	0,05	5,2	0,03	0,69	0,03	0,4
Zn	20,0	20,1	0,17	18,9	0,19	2,15	11,0	10,0
Cd	10,0	10,1	0,06	9,9	0,07	0,32	2,0	3,0
Hg	20,0	—	—	19,4	0,06	—	—	2,0
Pb	20,0	20,0	0,07	19,7	0,07	0,45	2,6	5,0
Bi	10,0	8,7	0,22	8,8	0,19	0,10	0,9	1,3
Co	5,0	5,1	0,07	5,0	0,10	0,55	0,7	1,2

Хлорекс и дизельное топливо известны как селективные экстрагенты золота, однако высокая температура кипения этих жидкостей и устойчивость сольватов золота с сульфидами нефти затрудняют минерализацию экстракта или предваряющую минерализацию реэкстракцию перед атомно-эмиссионным определением золота. Здесь именно тот случай, когда дополнительное концентрирование золота в результате расслаивания экстракта с помощью иодида ДАМ оказывается весьма полезным, так как перенесение образующейся микрофазы непосредственно на электроды снимает проблему

подготовки органического раствора, содержащего сконцентрированное золото, к вводу в источник возбуждения. При этом комбинированный метод анализа трансформируется в гибридный.

Экстрагируют 0,25–5,0 мкг золота из 2 М раствора HCl хлорексом и 0,1–3,0 мкг золота из 0,1 М раствора HCl дизельным топливом фракции > 200°C. Отделенные экстракты расслаивают с помощью иодида ДАМ. Предел обнаружения золота в варианте с хлорексом – 0,1 мкг, в случае с дизельным топливом – 0,05 мкг. Результаты определения золота в присутствии постоянных элементов приведены в табл. 39. Фактор селективности составляет  $10^5$ – $10^6$  для цветных металлов, железа, селена, теллура. Методики отличаются простотой выполнения и экспрессностью.

Таблица 39. Экстракционно-атомно-эмиссионное определение 1,0 мкг золота с выделением его хлорексом и 1,5 мкг золота с выделением его дизельным топливом ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Элемент ос-новы	Экстракция хлорексом при $Me : Au = 5 \cdot 10^5$		Экстракция диз. топливом при $Me : Au = 3,3 \cdot 10^5$	
	Найдено Au, мкг	$S_r$	Найдено Au, мкг	$S_r$
Cd	$0,9 \pm 0,3$	0,15	$1,4 \pm 0,2$	0,07
Cu	$0,9 \pm 0,3$	0,12	$1,7 \pm 0,4$	0,09
Bi	$0,9 \pm 0,2$	0,11	–	–
Fe	$0,9 \pm 0,2$	0,10	$1,5 \pm 0,1$	0,03
Hg	$1,0 \pm 0,2$	0,06	$1,7 \pm 0,4$	0,10
Ni	$0,9 \pm 0,2$	0,08	$1,5 \pm 0,2$	0,05
Sb	$0,9 \pm 0,2$	0,10	–	–
Se	$1,3 \pm 0,5$	0,17	$1,8 \pm 0,6$	0,14
Te	$0,9 \pm 0,3$	0,13	$1,7 \pm 0,4$	0,10
Zn	$0,9 \pm 0,3$	0,12	$1,6 \pm 0,2$	0,06

## 2.2. Производные 1,3-замещенных пиразол-5-онов как экстракционные реагенты

1-Фенил-3-метилпиразол-5-он (ФМП) является одним из исходных соединений в синтезе различных экстракционных реагентов – производных пиразолона. Его экстракционные свойства, а также свойства алкильных аналогов – 1-алкил-3-метилпиразол-5-онов описаны [30]. В отличие от производ-

ных ДАМ их экстракционная способность значительно хуже из-за невозможности образовывать хелатные комплексы. Однако они оказались эффективными синергетическими добавками при экстракции некоторых ионов металлов, например, титана, циркония и гафния  $\alpha$ -броммасляной кислотой [34]. Благодаря наличию окси-оксо-таутомерии, в зависимости от состава водной фазы эти реагенты могут извлекать ионы металлов по различным механизмам: анионообменному, выступая в роли макрокатиона; координационному, входя в виде нейтрального лиганда во внутреннюю координационную сферу комплекса и катионообменному, с отщеплением протона гидроксильной группы.

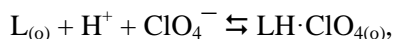
### **2.2.1. Экстракция катионных комплексов металлов по координационному механизму**

Способность к экстракции катионных комплексов ионов металлов производными пиразолонa по координационному механизму в значительной степени определяется энергией гидратации аниона, входящего во внешнюю сферу комплекса. С уменьшением энергии гидратации аниона число извлекаемых в виде комплексов внедрения ионов металлов увеличивается. Наиболее прочные комплексы образуются с жесткими, по классификации Пирсона, катионами.

#### **Экстракция скандия из перхлоратных растворов.**

Изучено распределение AlkМП между водой и хлороформом при различных концентрациях хлорной кислоты в экстракционной системе. Максимальные значения коэффициентов распределения имеет ГепМП.

Исходя из уравнения экстракции кислоты:



можно написать уравнения расчета концентрационной и эффективной констант экстракции кислоты, соответственно:

$$\tilde{K}_{\text{ex,H}} = \frac{[\text{LH} \cdot \text{ClO}_4]_{(\text{o})}}{[\text{H}^+][\text{ClO}_4^-][\text{L}]_{(\text{o})}};$$

$$K_{\text{ex,H}} = \frac{\tilde{K}_{\text{ex,H}}}{\gamma_{\pm}^2},$$

где  $[\text{LH} \cdot \text{ClO}_4]_{(\text{o})}$ ,  $[\text{L}]_{(\text{o})}$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{ClO}_4^-]$  – равновесные концентрации соответственно протонированной и основной формы реагента в органической фазе; ионов водорода, М;

$\gamma_{\pm}$  – среднеионный коэффициент активности хлорной кислоты.

Для упрощения расчетов, равновесную концентрацию ионов водорода можно принять равной равновесной концентрации перхлорат-ионов в водной фазе. Рассчитанные значения констант экстракции приведены в табл. 40.

Таблица 40. Значения констант экстракции хлорной кислоты

Реагент	ПМП	ГМП	ГепМП	ФМП
$\tilde{K}_{\text{ex,H}}$	10,9	15,9	22,4	0,8
$K_{\text{ex,H}}$	17,8	23,6	36,9	1,3

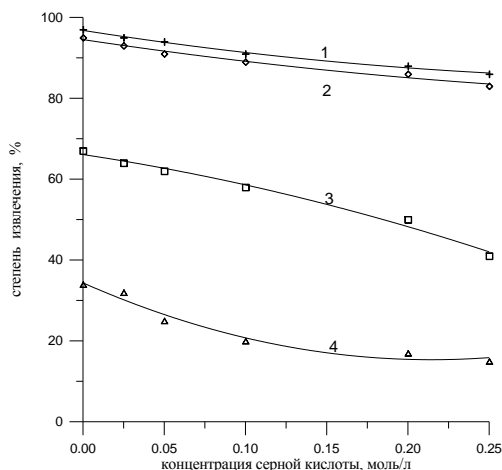


Рис. 48. Влияние кислотности на экстракцию 0,01 М скандия 0,1 М растворами AlkМП и ФМП в  $\text{CHCl}_3$  из 0,5 М раствора  $\text{NaClO}_4$ . 1 – ГепМП, 2 – ГМП, 3 – ПМП, 4 – ФМП

Расчет проводили для точек, в которых значения степени протонирования составляли 1–90%. По отношению к хлорной кислоте максимальную эффективность проявляет ГепМП.

На примере экстракции скандия изучено влияние длины алифатического заместителя на экстракционные свойства реагентов. Полученные результаты представлены на рис. 48. Максимальной эффективностью обладает ГепМП.



Наблюдается удовлетворительная корреляция между значениями логарифмов коэффициента распределения скандия ( $\lg D_{\text{Sc}}$ ) и концентрации перхлорат-ионов ( $\lg C_{\text{ClO}_4^-}$ ). Уравнение, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$\lg D_{\text{Sc}} = 2,68 \cdot \lg C_{\text{ClO}_4^-} + 4,31 \quad (r = 0,9830).$$

Также наблюдается удовлетворительная корреляция между значениями логарифмов коэффициента распределения скандия ( $\lg D_{\text{Sc}}$ ) и концентрации реагента ( $\lg C_{\text{L}}$ ). Уравнения, полученные методом наименьших квадратов, имеют вид:

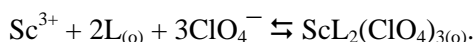
$$\text{для ПМП} - \lg D_{\text{Sc}} = 1,47 \cdot \lg C_{\text{L}} + 1,833 \quad (r = 0,9969),$$

$$\text{для ГМП} - \lg D_{\text{Sc}} = 1,67 \cdot \lg C_{\text{L}} + 2,601 \quad (r = 0,9777),$$

$$\text{для ГепМП} - \lg D_{\text{Sc}} = 1,72 \cdot \lg C_{\text{L}} + 2,628 \quad (r = 0,9872).$$

Необычный состав комплекса, с кажущимся координационным числом 5 был подтвержден методом насыщения. Отношение  $[M] : [L]$  в насыщенном экстракте равно 1:2.

Таким образом, в молекулу экстрагируемого комплекса скандия входит две молекулы пиразолонa и три молекулы перхлорат-ионов. Экстрагируется координационно-ненасыщенный комплекс:



### **2.2.2. Экстракция ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму**

Благодаря наличию основных свойств, пиразолонa могут протонироваться в кислых средах, превращаясь в объемный катион, который взаимодействует с ацидокомплексами металлов, образуя ионный ассоциат, способный извлекаться в органических растворителях.

## Экстракция ионов металлов из галогенидных растворов 1-фенил- и 1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онами

**Межфазное распределение реагентов и экстракция кислот.** Изучено распределение реагентов между фазами в системе вода – хлороформ – хлороводородная (бромоводородная) кислота и степень их протонирования в органической фазе. Увеличение концентрации кислоты в экстракционной системе приводит к резкому уменьшению значения коэффициента распределения реагентов. Максимальные значения коэффициентов распределения наблюдаются в случае ГепМП (рис. 49). Основной формой существования реагента в экстракте становится его соль. Степень протонирования при 2 М концентрации HCl в водной фазе приближается к 100%. Экстракция кислоты ФМП отсутствует.

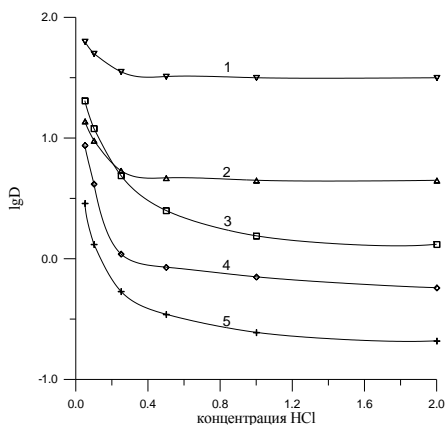
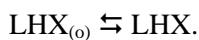
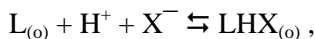


Рис. 49. Межфазное распределение реагентов в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{CHCl}_3 - \text{HCl}$  (ГепМП (1), ГМП (2), ФМП (3), ПМП (4) и БМП (5))

Происходящие в экстракционной системе процессы можно описать системой двух уравнений:



Исходя из уравнения экстракции кислоты, можно написать уравнения расчета концентрационной и эффективной констант экстракции кислоты соответственно:

$$K_{\text{ex.H}} = \frac{[\text{LHX}]_{(\text{o})}}{[\text{H}^+][\text{X}^-][\text{L}]_{(\text{o})}} \text{ и}$$

$$K_{\text{ex.H}} = \frac{K_{\text{ex.H}}}{\gamma_{\pm}^2},$$

где  $[\text{LHX}]_{(\text{o})}$ ,  $[\text{L}]_{(\text{o})}$ ,  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{X}^-]$  – равновесные концентрации, соответственно, протонированной и основной формы реагента в органической фазе, ионов водорода и галогенид-ионов в водной фазе;

$\gamma_{\pm}$  – среднеионный коэффициент активности галогеноводородной кислоты.

Рассчитанные по экспериментальным данным значения констант экстракции приведены в табл. 41. Расчет проводили для точек, в которых значения степени протонирования лежали в интервале от 1% до 90%.

Таблица 41. Значения констант экстракции хлороводородной и бромоводородной кислот пиразолонами ( $n = 3-5$ ,  $P = 0,95$ )

Реагент		БМП	ПМП	ГМП	ГепМП
$K_{ex,H}$	HCl	$1,3 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,9$	$3,1 \pm 0,8$
	HBr	–	–	$4,1 \pm 0,9$	–
$K_{ex,H}$	HCl	$2,3 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,9$	$3,0 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,3$
	HBr	–	–	$8,3 \pm 0,9$	–

Максимальную, по отношению к хлороводородной кислоте эффективность, проявляет ГепМП. Значения констант экстракции бромоводородной кислоты выше, что хорошо согласуется с меньшим значением энергии гидратации бромид-иона. Экстракция кислот раствором ФМП в хлороформе отсутствует.

Данные по экстракции таллия (III) из растворов HCl 0,1 М растворами реагентов в хлороформе представлены на рис. 50. Максимальную эффективность проявляют ГМП и ГепМП. Минимальную – ФМП.

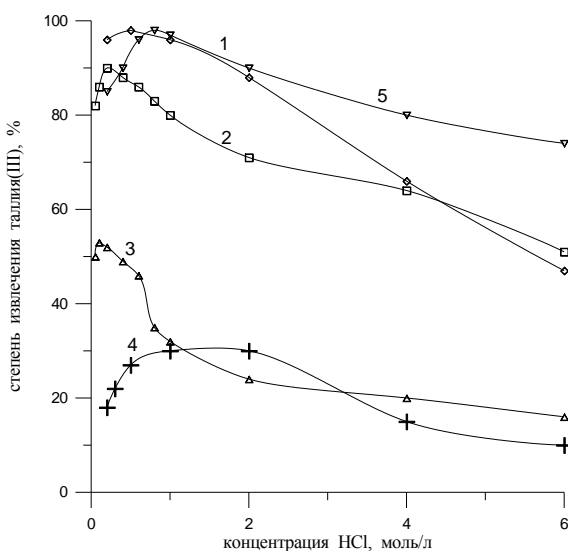
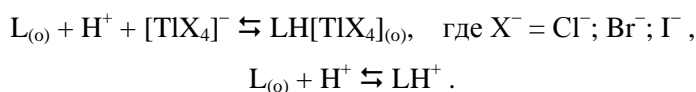


Рис. 50. Экстракция 0,01 М таллия (III) из растворов HCl 0,1 М растворами ГепМП (5), ГМП (1), ПМП (2), БМП (3) и ФМП (4) в хлороформе

Более высокая экстракционная способность AlkМП объясняется наличием положительного индукционного эффекта алифатического радикала, и, как следствие, более высоким значением электронной плотности на атоме кислорода. Вследствие этого наблюдается более легкое протонирование AlkМП, что существенно для анионообменного механизма экстракции. Кроме того, большая гидрофобность алифатического радикала приводит к существенному увеличению, по сравнению с ФМП, растворимости реагента и комплексов в малополярных органических растворителях, что также существенно увеличивает экстракцию ионов металлов.

Процесс экстракции ионов таллия хлороформными растворами AlkМП можно описать системой уравнений:



**Экстракция ионов металлов из растворов бромистоводородной кислоты.** Из бромидных растворов ФМП количественно извлекает в хлороформ только таллий (III). Оптимальными условиями экстракции 0,01 М таллия (III) являются: кислотность – 0,45-0,6 М по серной кислоте; 10-кратные мольные избытки бромид-ионов и реагента.

**Экстракции ионов металлов из растворов иодистоводородной кислоты.** По сравнению с экстракцией из хлоридных растворов перечень извлекаемых ионов металлов значительно сокращается. Такие элементы, как галлий, таллий, лантан, скандий, цирконий, гафний и ряд других, практически не извлекаются. Более высокая экстракционная способность ГМП наглядно проявляется на примере извлечения кадмия. Однако наибольший практический интерес, на наш взгляд, вызывает экстракция индия ФМП. Максимум извлечения наблюдается в условиях 1-3 М серной кислоты и максимально возможной концентрации иодид-ионов. В случае растворов, 1 М по

иодиду калия, степень извлечения индия 0,2 М раствором ФМП в хлороформе достигает 98,5%.

При переходе от хлоридных к иодидным растворам, ассортимент извлекаемых металлов изменяется в соответствии с уменьшением энергий гидратации соответствующих ацидокомплексов. Так, таллий (III) из хлоридных растворов ( $\Delta G_{\text{TlCl}_4^-} = -176$  Дж/моль) раствором ФМП в хлороформе извлекается менее чем на 25%. При переходе к бромидной системе ( $\Delta G_{\text{TlBr}_4^-} = -137$  Дж/моль) таллий (III) начинает экстрагироваться количественно. Аналогичная картина наблюдается в случае экстракции галогенидных ацидокомплексов кадмия раствором ГМП в хлороформе. Из хлоридных ( $\Delta G_{\text{CdCl}_4^{2-}} = -433$  Дж/моль) и бромидных ( $\Delta G_{\text{CdBr}_4^{2-}} = -422$  Дж/моль) растворов кадмий практически не извлекается. При переходе к иодидным растворам ( $\Delta G_{\text{CdI}_4^{2-}} = -294$  Дж/моль) экстракция кадмия более 70%.

### **2.2.3. Экстракция ионов металлов по катионообменному механизму из аммиачных растворов**

Гидроксидные формы AlkМП способны экстрагировать элементы по катионообменному механизму. С учетом его слабокислого характера, извлечение ионов металлов по этому механизму возможно только в щелочной среде. Для предотвращения гидролиза ионов металлов необходимо наличие лигандов, в присутствии которых образуются катионные комплексы. Требуемые условия обеспечиваются, например, применением аммиачных растворов.

Изучено распределение AlkМП между хлороформом и водными растворами аммиака в экстракционной системе. На рис. 51 представлена зависимость коэффициента распределения от концентрации аммиака.

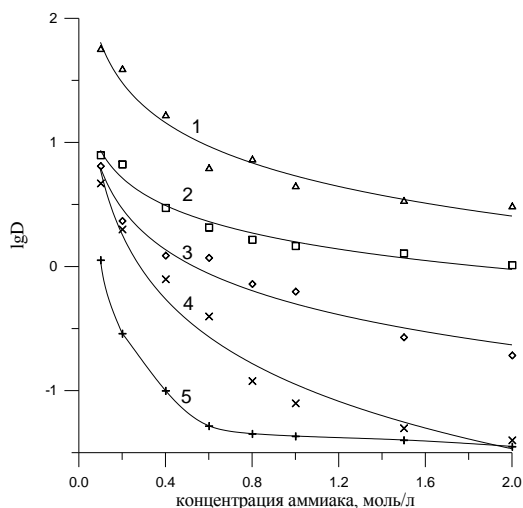


Рис. 51. Распределение ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3), ФМП (4) и БМП (5) между водной и органической фазами в зависимости от концентрации аммиака в водной фазе

сильные кислотные свойства, облегчающие ионизацию реагента и переход в водную фазу. Аммиак не экстрагируется всеми изученными соединениями.

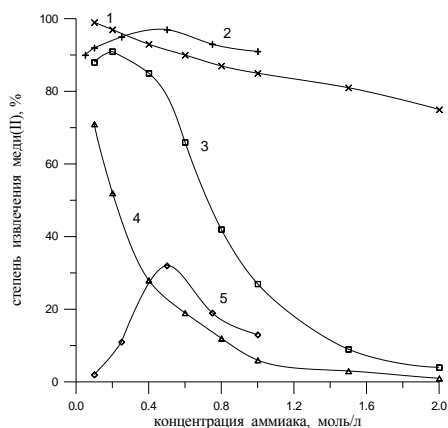
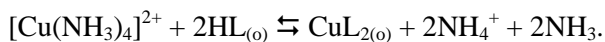


Рис. 52. Экстракция 0,01 М меди(II) из растворов аммиака 0,1 М растворами ГепМП (1), ГМП (2), ПМП (3), БМП (4) и ФМП (5) в хлороформе

Как видно из рисунка, значение коэффициента распределения резко падает с увеличением щелочности водной фазы. Обращают на себя внимание значительно более высокие значения  $D$  в случае ГепМП. В случае ФМП наблюдается более резкое падение значений коэффициента распределения с ростом концентрации аммиака в водной фазе по сравнению с таковым для ПМП. Объяснением этому могут служить более

Изучена экстракция ионов металлов, образующих аммиакаты растворами ГМП и ФМП в хлороформе. В заметной степени извлекаются только медь (II) и серебро. Никель не экстрагируется обоими реагентами. Экстракция цинка, кадмия и палладия (II) наблюдается только в случае использования ГМП, но она не превышает 5% (0,1 М ГМП). С катионообменным механизмом экстракции согласуется состав экстрагируемого комплекса меди (II), определенный

методом изомолярных серий. Соотношение Cu(II) : ГМП = 1:2. Соответствующее уравнение реакции экстракции имеет вид:



На рис. 52 представлены результаты изучения экстракции меди (II) из аммиачных растворов различными пиразолонами. ГепМП и ГМП обладают примерно сходными экстракционными свойствами. Их эффективность существенно превосходит ФМП.

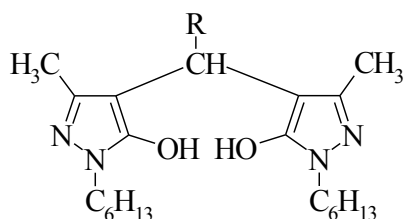
Несмотря на то, что в случае кислых экстракционных реагентов введение более электроотрицательных заместителей приводит к увеличению силы кислоты, повышая экстракционную способность, в данном случае наблюдается обратная зависимость. Это свидетельствует о решающем влиянии геометрической характеристики введенного радикала на экстракционную способность.

### **2.3. Производные ди-(1-гексил (или фенил)-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана как экстракционные реагенты**

К группе реагентов, при использовании которых можно реализовать все известные механизмы экстракции: анионообменный, катионообменный и координационный, относятся производные ди-(1-фенил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана (ДФПМ) [29]. Однако они имеют существенные недостатки: низкую растворимость в малополярных растворителях, высокую растворимость в кислых и щелочных водных растворах. Интерес представляет аналогичная группа реагентов, отличающихся тем, что в первом положении пиразольного кольца фенильный радикал заменен на алифатический гексильный. Интерес обусловлен тем, что наличие алкильного радикала в молекуле, как было показано на примере 1-фенил- и 1-алкил-3-метилпиразол-5-онов, приводит к улучшению экстракционных свойств за счет увеличения гидрофобности и, как следствие, увеличению растворимости реагента и его комплексов с металлами в малополярных органических растворителях. По-

лученные производные ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метаны (ДГПМ) обладают лучшей растворимостью в малополярных органических растворителях и более устойчивы к окислению.

Производные ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана:



R = H (ДГПМ); C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ЭДГПМ); C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (ПДГПМ); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (ФДГПМ); 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O (ФурДГПМ); 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-ФДГПМ); 4-OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4-ОН-ФДГПМ); 4-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4-F-ФДГПМ); 3-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3-NO<sub>2</sub>-ФДГПМ); 4-CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4-CH<sub>3</sub>O-ФДГПМ); 4-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (4-Br-ФДГПМ).

получены конденсацией 1-гексил-3-метилпиразол-5-она с соответствующим альдегидом в среде этанола при кипячении.

### 2.3.1. Экстракция ионов металлов по анионообменному механизму

По анионообменному механизму производные ДФПМ и ДГПМ экстрагируют ацидокомплексы металлов в виде ионных ассоциатов с протонированными формами реагентов. Однако их экстракционные свойства, по сравнению с производными ДАМ, хуже за счет меньшей основности пиразольных колец по сравнению с пиразолиновыми кольцами диантипирилалканов. Например, серебро извлекается ди-(1-фенил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)гептаном (ДФПГ) в хлороформ только из иодидных растворов, хлоридные и бромидные комплексы практически не извлекаются.

### 2.3.2. Экстракция ионов металлов по координационному механизму

Производные ДФПМ по координационному механизму извлекают медь (I), платину и палладий из галогенидных, серебро из нитратных растворов. Несмотря на то, что все выше перечисленные ионы металлов образуют с галогенид-ионами достаточно прочные ацидокомплексы, уменьшение экстракции металлов с увеличением концентрации галогенид-ионов и кислотности в



системе, увеличение экстракции в ряду  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , симбатное уменьшению энергии гидратации анионов, а также определенный состав комплексов –  $(\text{LH})\text{CuCl}$ ,  $(\text{LH})_2\text{PdX}_2$ ,  $(\text{LH})_2\text{PtCl}_4$ ,  $(\text{LH})_2\text{PtBr}_4$ ,  $(\text{LH})_2\text{PtI}_2$  свидетельствуют о координационном механизме. Изучение влияния длины алкильного радикала на экстракцию ионов металлов показало, что наилучшие экстракционные свойства наблюдаются у ДФПЭ. С дальнейшим увеличением длины алифатического заместителя происходит падение степени извлечения.

### **Экстракция ионов металлов из трихлорацетатных растворов.**

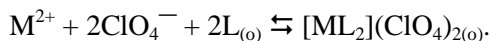
Из трихлорацетатных растворов ДФПГ экстрагирует комплексы скандия состава  $\text{Sc}(\text{LH})_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{LH}$  и иттрия  $(\text{LH})_2\text{Y}(\text{OH})(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ .

Экстракционные свойства ДГПМ изучены на примере экстракции 0,01 М ионов железа (III), скандия, циркония, гафния, индия, галлия, тория, лантана и ртути (II) из 0,5 М растворов трихлорацетата натрия в хлороформ. Галлий и лантан практически не экстрагируются при значениях кислотности более 0,05 М по серной кислоте. При меньшей кислотности водной фазы извлечение этих двух ионов металлов, а также циркония и гафния осложняется образованием осадков и расслоением органической фазы. Уменьшение степени извлечения ионов металлов с увеличением концентрации серной кислоты обуславливается конкуренцией протона за реагент, в результате которой начинается преимущественное извлечение трихлоруксусной кислоты. На наличие конкурирующей реакции извлечения кислоты указывает и увеличение равновесного pH по сравнению с исходным.

Изучение экстракции трихлоруксусной кислоты показало, что в отличие от ДАМ, для которого характерно образование одно- и двухкислотной соли в интервале кислотности до 0,5 М по серной кислоте, ДГПМ образует только однокислотную соль. Это, по-видимому, объясняется меньшей основностью пиразольных колец в ДГПМ по сравнению с пиразолиновыми кольцами в ДАМ.

### Экстракция ионов металлов из перхлоратных растворов.

Влияние строения заместителей у метиленового атома углерода в молекуле производных дипиразолонилметана изучена на примере экстракции перхлоратов цинка и свинца растворами производных ФДГПМ в дихлорэтаноле или хлороформе. Экстракция происходит согласно уравнению:



Поскольку комплексы цинка и свинца, извлекаемые из перхлоратных растворов производными ФДГПМ, имеют такой же состав, как и в случае производных ДАМ, то можно рассчитать константы экстракции по выше описанной методике. Полученные результаты представлены в табл. 42.

Таблица 42. Значения  $\lg K_{ex}$  перхлоратов цинка и свинца растворами производных ФДГПМ в хлороформе

$M^{2+}$	м-NO <sub>2</sub> - ФДГПМ	п-CH <sub>3</sub> O- ФДГПМ	п-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N- ФДГПМ	п-Br- ФДАМ	ФДГПМ
Zn <sup>2+</sup>	2,2 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,0 ± 0,2	2,3 ± 0,2	2,4 ± 0,2
Pb <sup>2+</sup>	1,7 ± 0,3	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,3	2,0 ± 0,3	2,1 ± 0,2

За исключением экстракции цинка п-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-ФДГПМ наблюдается удовлетворительная корреляция между экстракционной способностью и значениями  $\sigma$ -констант Гаммета заместителей в фенильном радикале.

Для цинка (без п-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-ФДГПМ):

$$\lg K_{ex} = -0,306 \cdot \sigma + 2,4 \quad (r = -0,985).$$

Для свинца:

$$\lg K_{ex} = -0,543 \cdot \sigma + 2,12 \quad (r = -0,97).$$

Исключение из этого ряда п-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-ФДГПМ, по-видимому, связано с его легкой протонируемостью по диметиламиногруппе при значениях pH экстракции ~4 из-за частичного перехода в протонированную форму. Протонированная диметиламиногруппа обладает сильным отрицательным индукционным эффектом. Поскольку протонизация не полная, то значения  $\lg K_{ex}$  выпадают из корреляционного ряда.

Производные ФДППМ проявляют максимальную экстракционную способность в растворах хлороформа. При переходе к дихлорэтану экстракция ионов металлов падает.

Экстракционная способность реагентов этой группы при извлечении ионов металлов по координационному механизму существенно уступает производным ДАМ.

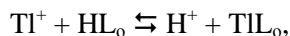
### **2.3.3. Экстракция ионов металлов по катионообменному механизму**

Основным препятствием для использования производных ДФПМ в качестве экстракционных реагентов из щелочных растворов является то, что благодаря ионизации в водных щелочных растворах, производные ДФПМ переходят в водную фазу. Поэтому большинство исследований посвящено изучению экстракции ионов металлов из аммиачных растворов, где многие элементы находятся в виде растворимых аммиакатов, а более низкое по сравнению с растворами щелочей значение pH не приводит к ионизации реагентов и переходу их в водную фазу. ДФПГ обладает высокой экстракционной способностью по отношению к цинку, кадмию, меди (II), серебру, ртути (II).

#### **Экстракция таллия (I) производными ди-(1-гексил-5-гидрокси-3-метил-4-пиразолил)метана из щелочных растворов.**

Замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца у дипиразолонилметанов позволила улучшить их экстракционные свойства. Наиболее ярко преимущества производных ДППМ проявляются на примере экстракции таллия (I) из щелочных растворов. Таллий (I) имеет очень малую склонность к комплексообразованию, чем объясняется ограниченное количество аналитических и экстракционных реагентов на этот ион [35]. Экстракционные реагенты группы ДАМ и ДФПМ извлекают более 50 ионов металлов, однако о случаях экстракции ими макроколичеств таллия (I) сообщений не было.

Изучено влияние заместителей в фенильном радикале на экстракционную способность по отношению к ионам таллия (I) некоторых производных ФДГПМ. Для исследования экстракционных свойств реагентов изучили влияние концентраций гидроксида натрия и высаливателя (сульфата лития) в водной и реагентов в органической фазах. На основании уменьшения значения  $pH_{равн.}$  по сравнению с  $pH_{исх.}$  и определенного состава извлекаемого комплекса был предложен катионообменный механизм экстракции:



$$K_{ex} = D_{Tl^{+}} \cdot [H^{+}] / [HL]_o$$

$$\text{или } \lg K_{ex} = \lg D_{Tl^{+}} - pH - \lg [HL]_o,$$

где  $D_{Tl^{+}} = [TIL]_o / [Tl^{+}]$ .

Без учета перехода реагента в водную фазу можно записать:

$$[HL]_o = [HL]_{исх.} - [TIL]_o.$$

Рассчитанные значения  $K_{ex}$  представлены в табл. 43.

Таблица 43. Значения констант экстракции таллия (I) производными ФДГПМ ( $C_{Li_2SO_4} = 1 \text{ M}$ ;  $C_{NaOH} = 0,2 \text{ M}$ ;  $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )\*.

Соединение	ФДГПМ	4-Br-ФДГПМ	4-CH <sub>3</sub> O-ФДГПМ	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -ФДГПМ
$\lg K_{ex}$	$-10,2 \pm 0,3$	$-9,2 \pm 0,2$	$-10,0 \pm 0,3$	$-10,4 \pm 0,3$

\* – Расчет значений  $K_{ex}$  для 4-ОН-ФДГПМ и 3-NO<sub>2</sub>-ФДГПМ не проводился ввиду значительного перехода реагентов в водную фазу.

Присутствующие в экстракционной системе катионы лития и натрия хлороформными растворами изученных реагентов не извлекаются.

Для четырех реагентов (4-Br-ФДГПМ, 4-CH<sub>3</sub>O-ФДГПМ, 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-ФДГПМ, ФДГПМ) наблюдается хорошая линейная корреляция между значениями констант экстракции и  $\sigma$ -константами заместителей в бензольном кольце. Уравнение корреляции имеет вид:

$$\lg (K_{ex} / K_{ex,H}) = 0,649 \sigma + 0,837$$

$$(r = 0,983).$$

Из представленных данных следует, что наиболее эффективно таллий (I) экстрагируется хлороформным раствором 4-Br-ФДГПМ из 0,1-0,3 М рас-

творя гидроксида натрия и по возможности максимальной концентрации высаливателя и реагента.

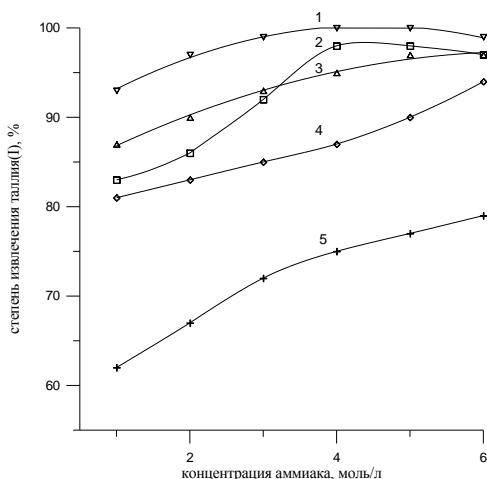


Рис. 53. Влияние концентрации  $\text{NH}_3$  на степень извлечения таллия(I). 1 – 4- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -ФДГПМ; 2 –  $\text{CH}_3\text{O}$ -ФДГПМ; 3 – ФДГПМ; 4 – 4-Br-ФДГПМ; 5 – 3- $\text{O}_2\text{N}$ -ФДГПМ ( $C_{\text{HL}} = 0,05 \text{ M}$ )

Данные по экстракции таллия (I) из растворов аммиака представлены на рис. 53. В отличие от растворов NaOH наблюдается обратная зависимость между степенью извлечения таллия (I) и электроотрицательностью заместителя в бензольном кольце. Введение высаливателя практически не влияет на извлечение таллия (I).

Сравнивая экстракционную способность дипиразолонилметанов с широко распространенными реагентами группы ДАМ, при экс-

тракции ионов металлов по анионообменному и координационному механизмам следует отдать предпочтение последним. Более высокая эффективность производных ДАМ при извлечении ионов металлов по этим двум механизмам объясняется большей основностью пиразолиновых колец по сравнению с пиразольными кольцами производных ДГПМ и ДФПМ. Вследствие этого наблюдается более легкое протонирование диантипирилалканов, что существенно для анионообменного механизма. Кроме этого, более высокое значение электронной плотности на атомах кислорода, которые являются центрами координации при образовании катионных комплексов, объясняет их преимущество при реализации координационного механизма. Замена фенильного радикала в первом положении пиразольного кольца на гексильный приводит к увеличению электронной плотности в молекуле, обеспечивая производным ДГПМ лучшую, по сравнению с производными ДФПМ, экстракционную способность. Таким образом, экстракционная способность при

извлечении ионов металлов по анионообменному и координационному механизмам возрастает в ряду: производные ДФПМ < производные ДГПМ < производные ДАМ.

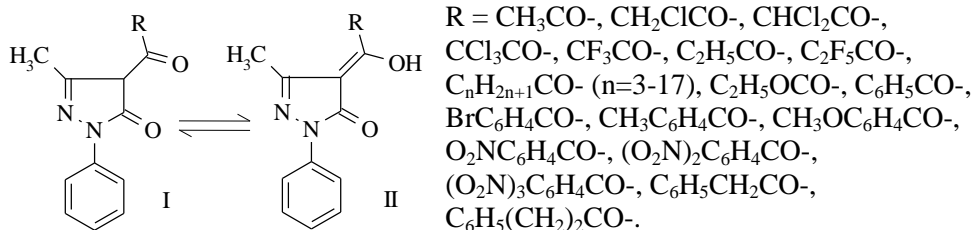
По катионообменному механизму экстракции производные ДАМ извлекать ионы металлов не способны, т. к. у них отсутствует таутомерная гидроксиформы. При экстракции ионов металлов производными ДФПМ и ДГПМ по катионообменному механизму наблюдается несколько парадоксальная ситуация. Введение более электроотрицательного заместителя должно вызывать улучшение экстракции по этому механизму, что доказано на примере экстракции таллия (I) производными ФДГПМ из щелочных растворов. Однако сравнивая экстракционную способность производных ДФПМ и ДГПМ, очевидно преимущество последних, несмотря на наличие менее электроотрицательного заместителя гексила. Так, степень извлечения серебра из аммиачных растворов хлороформным раствором ДФПМ менее 77%. Использование в аналогичных условиях ДГПМ позволяет количественно извлекать элемент в широком интервале (0,1-3,0 М) концентраций аммиака. Еще более наглядно преимущества производных ДГПМ видны на примере экстракции таллия (I), т. к. производными ДФПМ этот ион практически не извлекается. Замена фенильного радикала более гидрофобным гексильным привела к значительному увеличению растворимости реагентов и их комплексов в малополярных растворителях и, как следствие, увеличению экстракции ионов металлов.

#### **2.4. 4-Ацилпиразол-5-оны как экстракционные реагенты**

Среди экстракционных реагентов из класса пиразолонов наибольшее распространение имеют 4-ацил-3-метил-1-фенилпиразол-5-оны, полученные ацилированием ФМП соответствующим хлорангидридом карбоновой кислоты.

## Строение и физико-химические свойства 4-ацилпиразолонов.

Свойства ацилпиразолонов довольно просто регулировать, меняя ацильный радикал. Реагенты существуют в кетонной (I) и енольной (II) формах:



Таутомерные формы ацилпиразолонов можно получить в чистом виде при перекристаллизации из различных растворителей. Из полярных растворителей (водный EtOH) выпадают кетонные формы, а из неполярных (гептан) – енольные. Реагенты устойчивы к действию света, к нагреванию, сравнительно легко растворимы в органических растворителях, не разрушаются азотной, соляной и серной кислотами даже при довольно высоких их концентрациях. Растворимость ацилпиразолонов в воде обычно не превышает  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  М. Величины растворимости енольной и кетонной форм реагентов в воде несколько различаются.

**Экстракционная способность ацилпиразолонов.** Ацилпиразолоны образуют экстрагируемые органическими растворителями внутрикомплексные соединения с большинством металлов. Не экстрагируются щелочные металлы, германий, мышьяк, селен, теллур. Для большинства экстрагируемых металлов определен состав извлекаемых комплексов. Некоторые комплексы выделены препаративно. Их структура изучена с применением различных спектральных методов. В качестве примера можно привести результаты синтеза и изучения строения комплексов кобальта (II) с 4-алкилоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-онами [36]. Показано, что в ИК-спектрах полоса поглощения  $\text{C}=\text{O}$  группы в комплексе смещена в низкочастотную область по

сравнению с таковой свободного реагента. Наблюдаются полосы поглощения связи Со-О. Сделан вывод, что две ионизированные молекулы реагента координированы к иону кобальта через обе карбонильные группы, образуя два шестичленных цикла.

Литературные данные по экстракции ионов металлов ацилпиразолонами, опубликованные до 1977 г., обобщены в монографии Ю. А. Золотова. Большое количество публикаций выходило и позднее. Особенно большое внимание уделялось изучению синергетической экстракции разнолигандных комплексов металлов с ацилпиразолонами и нейтральными реагентами. В качестве синергетических добавок при экстракции цинка предложено использовать трибутилфосфат, ди-(1-метилгептил)-метилфосфонат, четвертичные аммониевые соли. Для экстракции меди предложены смеси ацилпиразолонов с трибутилфосфатом, триоктилфосфиноксидом; для никеля – с бензиловым спиртом; для никеля и кобальта (II) – с некоторыми краун-эфирами; для кадмия и кобальта – с три-н-октиламином; для кобальта – с аликватом 336 и рядом других аминов; для марганца – с пиридин-N-оксидами, 8-аминохинолином, дибензилсульфоксидом; для стронция – с трибутилфосфатом. Помимо вышеперечисленных добавок следует отметить применение диантипирилметана; моно-(1-гексил-4-этил)октилового эфира изопропилфосфоновой кислоты; триоктиламина; бис-(2-этилгексил)-сульфоксида, октил-фенил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксида; диметилсульфоксида; 1,10-фенантролина, хлорида метилтриоктиламмония; солей тридодециламмония.

Ряд работ посвящен изучению влияния строения ацильного радикала на экстракционные свойства реагентов. На примере экстракции цинка растворами 4-бензоил-, 4-ацетил-, 4-этоксикарбоил-, 4-бутирил-, 4-капронил-, 4-каприл-1-фенил-3-метил-5-пиразолонов в бензоле изучено влияние строения ацильного радикала на значения коэффициентов распределения металла [37]. Показано, что с увеличением длины алифатической ацильной группы экстракция увеличивается. Значение константы распределения при переходе от ацетильного к каприльному производному увеличивается почти на три по-



рядка. Бензоильный заместитель по своей эффективности близок бутирильному. Однако в работе других авторов, посвященной экстракции меди (II), отмечено отсутствие регулярности в изменении значений констант с увеличением длины углеводородного радикала. Этот факт объясняют уменьшением скорости экстракции с ростом длины цепи ацильной группы, которая в свою очередь ограничивается растворимостью комплекса в органической фазе. Наилучшие свойства показал реагент с разветвленным ацильным радикалом – 2-этилгексаноилом [38]. На примере экстракции марганца (II) растворами алифатических ацилпиразолонов с длиной углеводородного радикала от C<sub>3</sub> до C<sub>12</sub> в метилизобутилкетоне было показано, что значения констант экстракции практически не зависят от длины радикала и они на порядок меньше, чем в случае использования БФМП [39]. В то же время в присутствии синергетической добавки – аликвата 336 (триоктилметиламмоний хлорида) – эффективность реагентов на магний изменяется в порядке лауроил > стероил > бензоил [40].

Для 4-ароильных производных изучалось влияние одних и тех же заместителей в различных положениях бензольного кольца. В работе [41] представлены данные по экстракции лантана монофторпроизводными 4-бензоил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-онами (табл. 44.)

Таблица 44. Экстракция лантана растворами 4-ароил-3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-онами в хлороформе

Ароильный радикал	lgK <sub>ex</sub>	pH <sub>50</sub>	lgP <sub>HA</sub> (вода – CHCl <sub>3</sub> )	pK <sub>a</sub> (50% диоксан)
бензоил-	-7,42	3,76	3,97	4,6
о-фторбензоил-	-7,14	3,68	3,98	4,1
м-фторбензоил-	-7,20	3,70	3,97	4,3
п-фторбензоил-	-7,32	3,74	3,78	4,5

Из представленных данных сделан вывод, что введение атома фтора в молекулу БФМП не оказывает заметного влияния на экстракционную способность реагента.

Аналогичные исследования были проведены с метокси замещенными реагентами на примере извлечения урана (VI) [42]. Показано, что экстракция уранил-иона уменьшается в ряду заместителей п-метокси- > м-метокси- > о-метоксибензоил. Указанный ряд согласуется с величиной вклада метокси-группы в сопряженную систему лигандов.

Изучено влияние орто-заместителей в ароильном фрагменте ацилпиразолонов на комплексообразование и экстракцию скандия и лантана в смеси с три-н-октилфосфиноксидом. Наличие заместителей вызывает стерические затруднения, сказывающиеся на уменьшении значений констант экстракции и, особенно, на значения констант устойчивости комплексов. Расчет ступенчатых констант устойчивости показал, что главным образом затруднено комплексообразование по первой ступени для  $\text{LaA}_3\text{L}$  и вторая ступень для  $\text{ScA}_3\text{L}_2$ . Различия объясняются разными размерами катионов металлов [43].

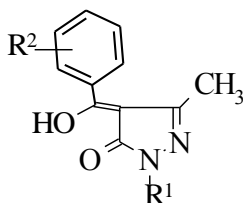
Интересная закономерность получена при сравнении экстракционной способности некоторых нитрозамещенных бензоилпиразолонов в бензоле к ионам никеля. По своей эффективности реагенты располагаются в ряд 4-(2,4-динитробензоил)- > 4-бензоил- > 4-(4-нитробензоил)- [44]. Незамещенный бензоильный радикал оказался более эффективным, чем моонитропроизводное.

На примере экстракции La, Pr, Eu, Ho, Yb растворами 4-ацетил-, 4-пропионил-, 4-пивалоил- и 4-изобутирил-3-метил-1-фенил-5-пиразолонов показано, что разделение лантанидов растет с уменьшением расстояния между атомами кислорода реагентов, обусловленное стерическим отталкиванием 3-метильной и 4-ацильной группами [45].

Рассмотрение влияния природы ацильных радикалов в молекулах ацилпиразолонов на экстракционную способность реагентов позволяет сделать вывод, что липофильные заместители приводят к улучшению экстракционных свойств [46].

### 2.4.1. 4-Ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-оны как экстракционные реагенты

Положительный эффект, достигнутый в ряде случаев заменой фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический, послужил причиной организации исследований новой группы экстракционных реагентов класса пиразолонов – 4-ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов:



$R^1 = C_5H_{11}$ ,  $R^2 = H$  (БПМП); 3-O<sub>2</sub>N (3-O<sub>2</sub>N-БПМП);  
 $R^1 = C_6H_{13}$ ,  $R^2 = H$  (БГМП); 3-O<sub>2</sub>N (3-O<sub>2</sub>N-БГМП); 4-O<sub>2</sub>N (4-O<sub>2</sub>N-БГМП);  
 4-CH<sub>3</sub> (4-CH<sub>3</sub>-БГМП); 4-CH<sub>3</sub>O (4-CH<sub>3</sub>O-БГМП);  
 3-Br (3-Br-БГМП); 4-Br (4-Br-БГМП); 4-Cl (4-Cl-БГМП);  
 $R^1 = C_7H_{15}$ ,  $R^2 = H$  (БгепМП); 3-O<sub>2</sub>N (3-O<sub>2</sub>N-БгепМП).

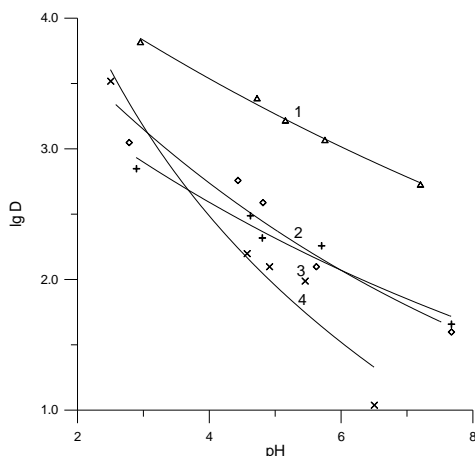


Рис. 54. Распределение  $10^{-3}$  моль 3-O<sub>2</sub>N-БгепМП (1), 3-O<sub>2</sub>N-БПМП (2), 3-O<sub>2</sub>N-БГМП (3) и 3-O<sub>2</sub>N-БФМП (4) между хлороформом и водной фазой в зависимости от pH ацетатного буферного раствора ( $V_o : V_v = 10:10$  мл)

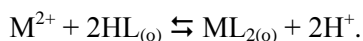
органическими растворителями.

Синтез реагентов проводили путем обработки раствора 1-алкил-3-метилпиразол-5-она в диоксане в присутствии суспензированного гидроксида кальция в качестве катализатора, хлорангидридом соответствующей замещенной бензойной кислоты, с последующим кислотным разложением внутрикомплексного соединения 4-ацилпиразолонa с кальцием. Полученные соединения можно перекристаллизовать из гексана, изооктана или их смесей с другими малополярными

Изучено межфазное распределение 3-нитробензоилпиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении пиразолинового кольца между хлороформом и ацетатными буферными растворами в зависимости от величины pH. Результаты представлены на рис. 54.

В щелочных средах реагенты полностью переходят в водную фазу. В кислых растворах, вплоть до 1 М по HCl, соединения практически полностью находятся в органической фазе. Кривые имеют аналогичный вид и, в случае 3-O<sub>2</sub>N-БГМП и 3-O<sub>2</sub>N-БГМП, проходят достаточно близко друг от друга. Максимальные значения коэффициента распределения наблюдаются для 3-O<sub>2</sub>N-БГепМП. В случае фенильного производного наблюдается более резкое падение значений коэффициентов распределения с увеличением значений pH. Таким образом, в этом плане следует отдать предпочтение реагентам с алифатическими радикалами.

Изучена экстракция широкого круга ионов металлов растворами БГМП, БФМП и 3-O<sub>2</sub>N-БГМП в хлороформе. Зависимость степени извлечения от pH имеет S-образный вид. На основании определенного состава комплекса и меньшим, по сравнению с исходным, значением равновесного pH предложен катионообменный механизм экстракции:



Значения pH<sub>50</sub> экстракции приведены в табл. 45. Значения pH<sub>50</sub> экстракции ионов металлов с БФМП равны 7,6 для кальция; 5,3 для марганца и 4,3 для никеля. При извлечении магния образуется стойкая эмульсия.

Таблица 45. Значения pH<sub>50</sub> извлечения ионов металлов

Реагент	ион металла (жесткость (E <sub>n</sub> ))									
	Cu <sup>2+</sup> (-2,3)	Sc <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Pb <sup>2+</sup> (-1,25)	Zn <sup>2+</sup> (-0,61)	Ni <sup>2+</sup> (-0,7)	Co <sup>2+</sup> (-0,4)	Mn <sup>2+</sup> (0,2)	Cd <sup>2+</sup> (-1,15)	Ca <sup>2+</sup>
БГМП	1,9	2,0	3,0	4,9	5,0	5,6*	5,9*	6,3	6,5	7,8*
3-O <sub>2</sub> N-БГМП	1,6	1,8	2,5	4,6	4,7	4,5	4,4	6,1	6,1	8,1*

\* - аммиачный буферный раствор

Изучено влияние природы катиона на его экстракцию ароилпиразолонами. Установлена корреляция между параметром жесткости Клопмана и

значением  $pH_{50}$  экстракции. Значения параметров жесткости Клоппмана взяты из литературы [47, 48]. Уравнения корреляции, полученные методом наименьших квадратов, имеют вид (без учета экстракции кадмия):

$$pH_{50} = 1,75 \cdot E_n + 6,41 \quad (r = 0,949; S = 0,55) \text{ для БГМП и}$$
$$pH_{50} = 1,61 \cdot E_n + 5,67 \quad (r = 0,932; S = 0,59) \text{ для 3-O}_2\text{N-БГМП.}$$

Проверка значимости коэффициента корреляции, проведенная по методике [49] показала, что линейная корреляция между исследуемыми величинами имеется, поскольку полученное значение  $r$  больше минимально допустимого – 0,81 ( $P = 0,95$ ). Относительно слабую корреляцию между значениями  $pH_{50}$  и параметрами жесткости можно объяснить наложением на комплексообразование процесса межфазного переноса комплекса, для которого существенное значение имеет дегидратация, которая нами не учитывалась. Низкая экстрагируемость кадмия, по-видимому, связана со специфическими свойствами дикарбонильной функционально-аналитической группы ароил-пиразолонов.

Замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца на алифатический гексильный в достаточно сильной степени повлияла на кислотно-основные свойства и растворимость реагентов и их комплексов. По своим экстракционным свойствам соединения достаточно близки. Это можно объяснить, по-видимому, тем, что более электроотрицательный фенильный радикал приводит к увеличению кислотных свойств молекулы (положительный фактор для экстракции внутрикомплексных соединений), но, с другой стороны, большая гидрофобность гексильного радикала приводит к улучшению растворимости образующихся комплексов в малополярных органических растворителях, что не менее существенно для улучшения экстракционной способности.

## Влияние строения 4-ароил-1-алкил-3-метил-2-пиразолин-5-онов на экстракцию цинка.

Изучено влияние заместителей в бензоильном радикале ААМП на экстракционную способность реагентов этой группы на примере извлечения цинка из ацетатных буферных растворов. Для точного определения значения  $pH_{50}$  кривые извлечения на участке, где степень извлечения цинка составляла от 20 до 80%, обрабатывали методом наименьших квадратов по уравнению:

$$\lg D = a \cdot pH + b. \quad (1)$$

Во всех случаях экспериментальные данные в этих координатах имеют вид прямой линии. Значение коэффициента корреляции лежит в интервале от 0,978 до 0,999.  $pH_{50}$  находили по определению  $a \cdot pH + b = 0$ . Полученные значения  $pH_{50}$  экстракции хлороформными растворами реагентов приведены в табл. 46.

Таблица 46. Значения  $pH_{50}$ , логарифмов констант экстракции ионов цинка и значения коэффициентов уравнения (1) ( $CHCl_3$ ,  $C_{Zn}=0,01$  М)

Реагент	$pH_{50}$	$-\lg K_{ex}$ ( $n=3$ ; $P=0,95$ )	Параметры уравнения 1			
			a	b	r	S
БГМП	4,97	$7,3 \pm 0,2$	2,15	4,52	0,9389	0,3352
4- $CH_3$ -БГМП	4,93	$7,1 \pm 0,8$	1,87	3,09	0,9998	0,0072
4- $CH_3O$ -БГМП	4,96	$7,2 \pm 0,4$	2,05	3,43	0,9973	0,0318
4-Br-БГМП	4,79	$6,9 \pm 0,8$	2,06	3,45	0,9998	0,0070
4-Cl-БГМП	4,83	$7,0 \pm 0,6$	2,49	4,22	0,9964	0,0447
3- $O_2N$ -БГМП	4,73	$6,6 \pm 0,9$	1,99	3,46	0,9900	0,0596
4- $O_2N$ -БГМП	4,59	$6,5 \pm 0,6$	1,91	3,32	0,9895	0,0589

Из уравнения (1) следует, что значение коэффициента наклона прямой  $a$  должно указывать на число протонов участвующих в реакции экстракции, однако, в нашем случае, это значение лежало в широком интервале от 0,8 до 1,4. Известно [50], что в случае экстракции координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений значение наклона прямой может быть нецелочисленным. Это объясняют присоединением к комплексу нейтральных молекул реагента.

Методом сдвига равновесия определен состав экстрагируемых комплексов. Значения коэффициентов прямой, полученных методом наименьших квадратов, представлены в табл. 46. Для всех изученных реагентов соотношение  $Zn(II) : АГМП$  близко к 1:2. Меньшее, по сравнению с исходным, значение равновесного pH свидетельствует о катионообменном механизме экстракции. Химический анализ препаративно выделенных комплексов на цинк также дал соотношение  $Zn : L = 1:2$ .

По данным квантовохимических расчетов методом РМЗ, комплексы цинка с ААМП имеют тетраэдрическое строение. Функциональные  $\beta$ -дикетонные группы лежат в одной плоскости с пиразолиновыми кольцами. В комплексе лиганды располагаются взаимно перпендикулярно друг другу. Фенильный радикал ароильного фрагмента расположен практически перпендикулярно функциональной группе, что выводит его из системы сопряженных связей.

Если пренебречь частичным переходом реагентов в водную фазу, то условную константу экстракции можно рассчитать по формуле:

$$\lg K_{ex} = \lg D_{Zn} - 2\lg[HL] - 2pH,$$

$$\text{где } D_{Zn} = [ZnL_2]_o/[Zn^{2+}]; [HL] = [HL]_{исх} - 2[ZnL_2]_o.$$

Полученные значения  $\lg K_{ex}$  и параметры уравнения метода сдвига равновесия ( $\lg D_{Zn} = a \cdot \lg[HL] + b$ ) представлены в табл. 46.

Существует удовлетворительная корреляция между значениями  $pH_{50}$  и значениями  $\sigma$ -констант Гаммета заместителей в бензоильном радикале для замещенных АГМП:

$$pH_{50} = -0,312 \cdot \sigma + 4,89 \quad (r = -0,953; S = 0,046).$$

Константы экстракции, рассчитанные по кривой зависимости степени извлечения ионов цинка ( $R$ ) от pH в интервале значений  $R$  от 20% до 80%, также удовлетворительно коррелируют со значениями  $\sigma$ -констант Гаммета заместителей:

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{ex,H}}) = 0,659 \cdot \sigma + 0,239$$

$$(r = 0,984; S = 0,055).$$

Следовательно, увеличение электроноакцепторных свойств заместителей в бензоильном радикале улучшает экстракционную способность реагентов в ряду 4-ароилпиразолонов.

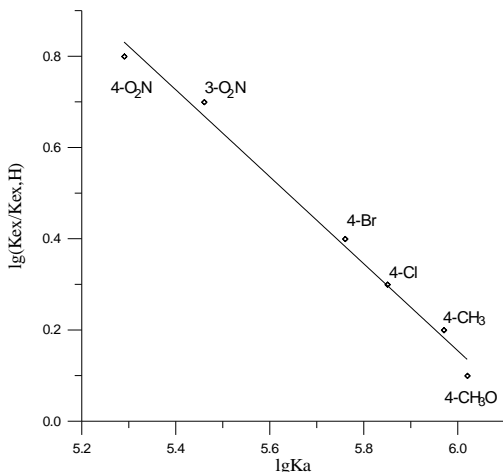


Рис. 55. Корреляция между значениями констант ионизации и констант экстракции для 4-ароил-1-гексил-3-метил-2-пиразолин-5-онов

Поскольку линейную зависимость от значения констант Гаммета имеют константы ионизации реагентов и константы экстракции цинка, то следовало предположить наличие линейной зависимости между этими экспериментально определяемыми величинами. На рис. 55 представлены зависимости  $\lg K_{\text{ex}}$  от  $\lg K_a$ . Экспериментальные данные достаточно хорошо ложатся на аппроксимирующую прямую. Уравнение корреляции, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{ex,H}}) = -0,953 \cdot \lg K_a + 5,87 \quad (r = 0,995; S = 0,031).$$

Выводы об относительной эффективности реагентов можно сделать по величине их концентрации, обеспечивающей 50% извлечение цинка в оптимальных условиях ( $C_{\text{HL}, 50}$ ). Значения  $C_{\text{HL}, 50}$  рассчитывали из условия:

$$a \cdot \lg C_{\text{HL}} + b = 0,$$

$$\text{откуда } \lg C_{\text{HL}, 50} = -a/b.$$

Значения коэффициентов  $a$  и  $b$  приведены в табл. 46. Рассчитанные значения концентраций полуэкстракции представлены в табл. 47.

Наблюдается удовлетворительная линейная корреляция значений концентраций полуэкстракции и  $\sigma$ -констант Гаммета. Уравнение, полученное методом наименьших квадратов, имеет вид:



$$C_{\text{HL}, 50} = -0,00389 \cdot \sigma - 0,021 \quad (r = -0,966; S = 0,00048).$$

Таблица 47. Значения концентраций реагентов в хлороформе, обеспечивающие 50% извлечение  $10^{-4}$  моль цинка из ацетатных буферных растворов в оптимальных условиях ( $V_o = V_b = 10$  мл)

Реагент	pH <sub>равн.</sub>	C <sub>HL, 50</sub> , М
4-CH <sub>3</sub> -БГМП	5,65	0,021
4-CH <sub>3</sub> O-БГМП	5,5	0,022
4-Br-БГМП	5,7	0,021
4-Cl-БГМП	5,7	0,020
3-O <sub>2</sub> N-БГМП	5,75	0,018
4-O <sub>2</sub> N-БГМП	6,0	0,018

Квантово-химическим методом AM1 была рассчитана энергия депротонирования ( $E_{\text{депр.}}$ ) производных АГМП по уравнению:

$$E_{\text{депр.}} = \Delta H_f(\text{LH}) - \Delta H_f(\text{L}^-),$$

где  $\Delta H_f(\text{LH})$  – энтальпия нейтральной формы реагента;

$\Delta H_f(\text{L}^-)$  – энтальпия образования ионизированной формы реагента.

Полученные значения представлены в табл. 48.

Таблица 48. Энергии депротонирования АГМП

Реагент	Форма	$\Delta H_f$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{депр.}}$ кДж/моль	pH <sub>50</sub>	lgK <sub>ex</sub>	lgK <sub>a</sub>
4-CH <sub>3</sub> -БГМП	LH	-228,76	166,28	4,93	-7,1	5,97
	L <sup>-</sup>	-395,03				
4-CH <sub>3</sub> O-БГМП	LH	-100,96	166,08	4,96	-7,2	6,02
	L <sup>-</sup>	-267,04				
БГМП	LH	-67,998	167,52	4,97	-7,3	5,08
	L <sup>-</sup>	-235,52				
4-Cl-БГМП	LH	-95,755	179,03	4,83	-7,0	5,85
	L <sup>-</sup>	-274,784				
4-Br-БГМП	LH	-44,878	181,26	4,79	-6,9	5,76
	L <sup>-</sup>	-226,154				
3-O <sub>2</sub> N-БГМП	LH	349,816	188,67	4,73	-6,6	5,46
	L <sup>-</sup>	161,147				
4-O <sub>2</sub> N-БГМП	LH	349,226	191,97	4,59	-6,5	5,29
	L <sup>-</sup>	157,256				

Была предпринята попытка установления корреляционных зависимостей между значениями энергий депротонирования и значениями констант

ионизации, экстракции цинка и  $pH_{50}$  экстракции цинка. Из полученных уравнений корреляции:

$$pH_{50} = -0,0124 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} + 7,02 \quad (r = -0,968; S = 0,038),$$

$$\lg(K_{\text{ex}}/K_{\text{ex,H}}) = -0,0243 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} + 3,94 \quad (r = -0,955; S = 0,093),$$

$$\lg(K_a/K_{a,H}) = -0,0253 \cdot \Delta H_{\text{депр.}} + 5,17 \quad (r = -0,948; S = 0,104)$$

видно, что во всех случаях наблюдается удовлетворительная корреляция.

В графической форме эти зависимости представлены на рис. 56.

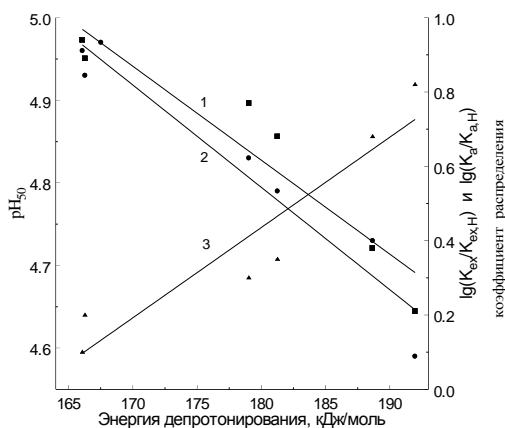


Рис. 56. Корреляции кислотных свойств (1), значений  $pH_{50}$  (2) и констант экстракций (3) с энергиями депротонирования АГМП

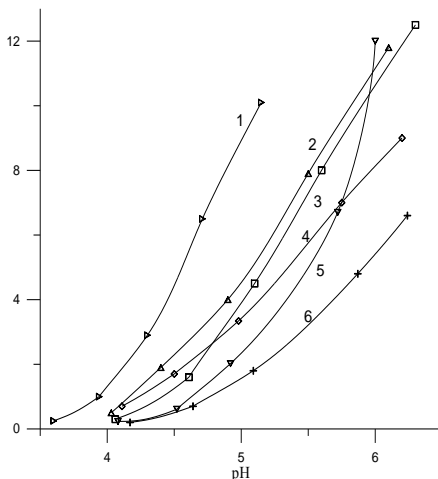


Рис. 57. Экстракция  $1 \cdot 10^{-4}$  моль ионов цинка 0,05 М растворами 3- $O_2N$ -БГМП в 30% i-AmOH в  $CHCl_3$  (1), бензоле (2), ксилоле (3), толуоле (4), хлороформе (5), дихлорэтане (6) ( $V_o = V_b = 10$  мл)

Изучена экстракция ионов цинка растворами 3- $O_2N$ -БГМП в дихлорэтане, толуоле, бензоле, ксилоле, 30% i-AmOH в хлороформе. Полученные результаты представлены на рис. 57. В порядке увеличения значения  $pH_{50}$  цинка растворители располагаются в ряд: 30% i-AmOH в  $CHCl_3$  < бензол < ксилол < толуол < хлороформ < дихлорэтан. Значения  $pH_{50}$  экстракции цинка растворами БГМП и 4-Cl-БГМП в смеси 30% i-AmOH в хлороформе соответственно равны 4,28 и 4,09. Значения  $pH_{50}$  при введении в экстракционную систему спирта сдвинулись в более кислую область. Соотношение Zn : HL в комплексе, определенное методом сдвига равновесия, осталось прежним 1:2.

Константы экстракции цинка существенно выше, чем при использовании чистого хлороформа. В случае 3-О<sub>2</sub>N-БГМП и 4-Cl-БГМП величины lgK<sub>ex</sub> соответственно равны -5,4 и -5,9.

Изучена экстракция ионов цинка в хлороформ с производными бензил- и 3-нитробензоилпиразолонов с алкильными радикалами различной длины в первом положении пиразолинового кольца. Рассчитанные значения lgK<sub>ex</sub> представлены в табл. 49. Введение в молекулу реагента нитрогруппы улучшает их экстракционные свойства.

Таблица 49. Значения рН<sub>50</sub> и констант экстракции цинка (хлороформ, C<sub>Zn</sub>=0,01 М)

Реагент	рН <sub>50</sub>	-lgK <sub>ex</sub> (n=5; P=0,95)
БГМП	4,97	7,3 ± 0,2
3-О <sub>2</sub> N-БГМП	4,73	6,6 ± 0,9
БПМП	5,11	7,8 ± 0,4
3-О <sub>2</sub> N-БПМП	4,83	7,0 ± 0,5
БГепМП	5,2	7,50 ± 0,08
3-О <sub>2</sub> N-БГепМП	4,9	6,9 ± 0,2
БФМП	4,81	6,9 ± 0,2

Зависимость десятичный логарифм константы распределения – рН прямолинейна. Значение тангенса угла наклона находится в пределах от 0,88 до 1,46, что не соответствует числу выделяемых по реакции экстракции протонов. Подобная закономерность характерна для извлечения координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений. Введение дополнительных нейтральных электронодонорных гидрофобных органических соединений должно увеличивать экстракцию подобных комплексов.

Изучено влияние 1-гексил-3-метилпиразол-5-она (ГМП), триизобутилфосфата (ТИБФ) и триоктилфосфиноксида (ТОФО) на экстракцию комплекса цинка с 3-О<sub>2</sub>N-БГМП в хлороформ. Увеличение экстракции в случае ТОФО объясняется тем, что это соединение само является эффективным экстрагентом цинка. ГМП оказался более эффективным по сравнению с широко распространенным реагентом из класса триалкилфосфатов. Увеличение экстракции цинка при введении нейтральных органических реагентов является

дополнительным доказательством образования координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений с ароилпиразолонами. Положительный эффект объясняется заполнением свободных координационных мест у атома цинка через атом кислорода реагентов. При этом, по-видимому, происходит замещение воды и за счет увеличившейся гидрофобности комплекса происходит увеличение экстракции.

Замена фенильного радикала в первом положении пиразолинового кольца алифатическим в 4-ароилпиразолонах привела к ряду положительных изменений свойств. Максимальное значение констант распределения реагентов между хлороформом и водными растворами имеют реагенты с гептильным заместителем. Для реагентов с алкильными заместителями характерно плавное падение значений констант распределения с ростом величины pH. Однако экстракционная способность 4-ацил-1-фенил-3-метил-2-пиразолин-5-онов несколько выше, по-видимому, из-за положительного индукционного эффекта алкильного радикала в первом положении пиразолинового кольца.

### Часть 3. Приемы и методы увеличения экологичности и безопасности экстракционных процессов

#### 3.1. Экстракция в водных расслаивающихся системах без органического растворителя

С позиций физико-химического анализа все экстракционные системы с водной и органической фазами относятся к классу водных расслаивающихся систем. С учетом причины расслаивания системы на две жидкие несмешивающиеся фазы предлагается следующая классификация экстракционных систем (рис. 58) [51].



Рис. 58. Классификация экстракционных систем по причине расслоения на две жидкие фазы

Чаще всего причиной расслаивания является ограниченная взаимная растворимость двух жидкостей, например, воды и хлороформа или воды и керосина. Этим системам, наряду с достоинствами, присущ ряд недостатков, основной из которых – необходимость применения органических растворителей, зачастую имеющих целый «букет» негативных свойств: взрыво- и пожароопасность, токсичность, летучесть, неприятный запах, низкую биоразлагаемость, что значительно сужает сферу практического приложения экстракции. Известны системы, содержащие воду и водорастворимый органический растворитель (ацетон, диоксан, ацетонитрил, изопропанол, этанол), которые расслаиваются при введении высаливателя [52]. При этом бинарная система с неограниченной смешиваемостью превращается в тройную с ограниченной растворимостью органического растворителя в водном растворе высаливателя. Подобным образом ведут себя и растворы трихлоруксусной кислоты при добавлении серной, фосфорной кислоты или солей [53].

В последние десятилетия стало очевидным вредное воздействие химии на окружающую среду. На вызовы времени экологии ответили созданием концепции Green Chemistry. Green Chemistry – это новая стратегия развития химии. Ее основные положения сформулированы в 2004 году Полом Анастасом, одним из руководителей агентства защиты окружающей среды США. И таких направлений развития химии – 12.

Принцип 1. Лучше предотвращать образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением.

Принцип 2. Стратегия синтеза должна быть выбрана таким образом, чтобы все материалы, использовавшиеся в процессе синтеза, в максимальной степени вошли в состав продукта.

Принцип 3. По возможности должны применяться такие синтетические методы, которые используют и производят вещества с максимально низкой токсичностью по отношению к человеку и окружающей среде.

Принцип 4. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы сохранить их функциональную эффективность при снижении токсичности.

Принцип 5. Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.), по возможности, должно быть сведено к минимуму (нулю).

Принцип 6. Энергетические расходы должны быть пересмотрены с точки зрения их экономии и воздействия на окружающую среду и минимизированы. По возможности, химические процессы должны проводиться при низких температурах и давлениях.

Принцип 7. Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно.

Принцип 8. Вспомогательные стадии получения производных (защита функциональных групп, введение блокирующих заместителей, временные модификации физических и химических процессов) должны быть, по возможности, исключены.

Принцип 9. Каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические.

Принцип 10. Производимые химические продукты должны выбираться таким образом, чтобы по окончании их функционального использования они не накапливались в окружающей среде, а разрушались до безвредных продуктов.

Принцип 11. Вещества и их агрегатное состояние в химических процессах должны выбираться таким образом, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных несчастных случаев, включая утечки, взрывы и пожары.

Принцип 12. Нужны аналитические методы контроля в реальном режиме времени с целью предотвращения образования вредных веществ.

В связи с этим проблема безопасности экстракционных процессов остается актуальной. Для ее решения можно предложить ряд путей (рис. 59). Во-первых, не до конца исчерпал себя традиционный путь – поиск малотоксичных экстракционных реагентов и разбавителей. Во-вторых, существуют нетрадиционные способы. Вместо органических растворителей в последние годы используют безопасные, но и весьма дорогие ионные жидкости. Применение повышенной температуры или давления [25, 54] позволяет вовлекать в экстракционные процессы, в обычных условиях, твердые или газообразные вещества. Наиболее перспективный путь, на наш взгляд, – это экстракция в системах без органического растворителя.

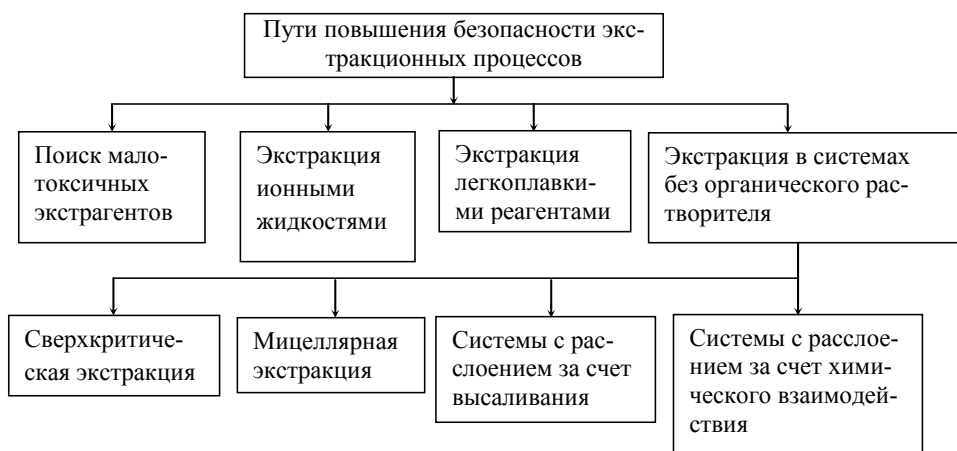


Рис. 59. Способы повышения безопасности экстракционных процессов.

**Сверхкритическая экстракция.** Одно из перспективных направлений в экстракции основано на использовании суперкритических газов в качестве экстрагентов и растворителей для целей извлечения, разделения и очистки веществ. Суперкритический газ представляет собой вещество, находящееся при температуре и давлении выше его критической точки. Благодаря невысокой критической температуре наибольшее применение в исследовательской и технологической практике в качестве экстрагентов находят диоксид углерода, этан, этилен, пропан, гексафторид серы, фреоны и др. В табл. 50 приведе-



ны критические параметры состояния веществ, чаще всего используемых в исследованиях и на практике в качестве растворителей.

Таблица 50. Критические параметры состояния растворителей

Растворитель	Критические параметры		
	температура $T_c$ , °C	давление $P_c$ , МПа	плотность $P_c$ , кг/м <sup>3</sup>
Диоксид углерода	31,3	7,29	468
Аммиак	123,3	11,13	235
Вода	374,4	22,65	322
Метанол	240,5	7,89	278
Этанол	243,4	6,30	276
Изопропанол	235,2	4,70	274
Этан	32,4	4,83	203
Пропан	96,8	4,20	217
л-Бутан	152,0	3,75	225
л-Пентан	196,6	3,33	232
л-Гексан	234,2	2,96	234
Бензол	288,9	4,83	302
Хлортрифторметан	28,8	3,90	579
Оксид азота	36,5	7,14	450
Диэтиловый эфир	193,6	3,63	265



Рис. 60. Диаграмма состояния диоксида углерода: А – тройная точка; В – критическая точка

Наибольшей популярностью пользуется суперкритический  $\text{CO}_2$ , диаграмма состояния которого показана на рис. 60. К числу несомненных достоинств диоксида углерода как растворителя относятся: взрывобезопасность и негорючесть, химическая инертность, отсутствие токсичных отходов, достаточно низкие критические параметры (давление и температура), низкая полярность, высокая растворяющая способ-

ность в отношении многих органических веществ, доступность и дешевизна,

высокая скорость экстракции (из-за большой диффузионной способности), что в полной мере отвечает основным требованиям, предъявляемым к растворителям.

Существенным преимуществом сверхкритических газов по сравнению с обычными жидкими растворителями (экстрагентами) является то, что растворяющая способность проявляет сильную зависимость от температуры и давления, что позволяет путем их изменения регулировать селективность, а также осуществлять полную регенерацию экстрагента, не прибегая к реактным методам или к дистилляции. Для сверхкритических газов характерны высокие значения коэффициентов молекулярной диффузии (на 1–2 порядка выше, чем в обычных жидкостях) и низкая вязкость (по порядку величины приближающаяся к обычным газам) (табл. 51).

Таблица 51. Сравнительная характеристика физических свойств

Показатель	Газ (н. у.)	Жидкость	Сверхкритический газ
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1	1000	100–800
Вязкость, сП	0,01	0,5–1,0	0,05–0,1
Диффузия, мм <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>	1–10	0,001	0,01–0,1

Интересным представляется и применение модификаторов (соразвителей), которые в какой-то степени изменяют качественный состав получаемых экстрактов за счет изменения полярности экстрагента. Введение дополнительных веществ, модифицирующих свойства извлекаемых веществ, может значительно увеличить селективность и эффективность извлечения целевых продуктов с помощью сверхкритической экстракции. Так, например, прямая экстракция дикарбоновых кислот сверхкритическим диоксидом углерода невозможна в связи с их высокой полярностью и склонностью к образованию сильных межмолекулярных водородных связей. Однако при добавлении в состав экстрагента третичных алкиламинов удается существенно повысить извлечение за счёт образования менее полярных ионных ассоциатов. Введение в фазу сверхкритического газа органических комплексообразователей.

зующих реагентов позволяет осуществлять экстракцию металлов, например, радиоактивных изотопов [55], а также РЗЭ, урана, тория из монацита [56].

Другая область применения модификаторов в сверхкритической экстракции для увеличения селективности связана с формированием мицелл и мицеллярных растворов в среде сверхкритического  $\text{CO}_2$ . В отличие от коллоидных систем с традиционными жидкими растворителями, полученные системы обладают дополнительной степенью свободы в управлении: критическая концентрация мицеллообразования в них зависит не только от температуры, но и от давления. Изменяя давление в сравнительно небольшом интервале, можно добиваться попеременного образования мицелл в сверхкритическом растворе, образования истинного раствора и выпадения ПАВ из раствора при одной и той же температуре и при одной концентрации ПАВ в системе. Манипулируя этими состояниями, можно проводить тонкие сепарационные процессы с очень низкими энергетическими потерями и высокой селективностью.

Сверхкритическую экстракцию проводят, как правило, по схеме двухстадийного непрерывного процесса в аппаратах высокого давления, например, в тарельчатых колоннах. На первой стадии сверхкритической газ контактирует с жидкой или твердой смесью, извлекая растворимые компоненты. На второй стадии экстрагент регенерируют путем сброса давления или изменения температуры, что приводит к полному осаждению извлеченных веществ. Затем рабочие параметры газа изменяют до требуемых значений и снова направляют его на первую стадию, организуя, таким образом, циркуляцию экстрагента [57].

К настоящему времени сверхкритическая экстракция уже может быть отнесена к технологиям, прочно вошедшим в комплекс методов зелёной химии. Она получила широкое распространение в пищевой промышленности, фармацевтике, медицине, производстве новых материалов и ряде других областей науки и техники [58]. Такие примеры, как декофеинизация кофе, экстракция хмеля для пищеварения, экстракция эфирных и жирных масел из

растительного сырья, очистка пробкового материала от трихлоранизола, очистка оптических кабелей от тестировочных масляных растворителей, регенерация адсорбентов и катализаторов, деасфальтирование тяжелых нефтяных фракций, обессеривание угля, извлечение биологически активных веществ из растительного сырья и др. стали классическими примерами успешного внедрения суперкритической экстракции. Этому способствуют такие особенности сверхкритической экстракции, как полное отсутствие следов растворителя в конечном продукте, более высокая производительность технологии по сравнению с традиционной жидкостной экстракцией, а также возможность настройки растворяющей способности сверхкритического растворителя в сравнительно широких пределах путём варьирования давлением и температурой. Сфера промышленного применения сверхкритической экстракции постепенно расширяется. Она находит применение в аналитической химии как селективный метод разделения и концентрирования компонентов сложных смесей органических веществ [59].

Применение сверхкритической экстракции, в частности сверхкритическим углекислым газом, неизбежно будет развиваться благодаря следующим факторам:

- ограничение использования традиционных промышленных растворителей, таких как хлорсодержащие углеводороды, что делает нетоксичные, экологически чистые суперкритические газы привлекательными альтернативными промышленными растворителями;
- удешевление процессов производства экстрактов за счет сокращения ряда этапов технологических процессов, таких как дистилляция и выпаривание;
- сверхкритическая экстракция является экологически сохраняющим способом, альтернативным применению органических растворителей;
- повышенные требования к качеству функциональных веществ, которым не могут удовлетворять традиционные технологии обработки;

- применение суперкритического  $\text{CO}_2$  в качестве растворителя и экстрагента обусловлено его дешевизной и легкой доступностью. Его критические условия температуры и давления легко достижимы.

Кроме этого сверхкритическая экстракция не потребляет воду для технологического процесса, не дает промышленных стоков, не требует водоподготовки и организации очистных сооружений, не дает вредных выбросов в атмосферу. Оборудование дешево в эксплуатации, так как газ движется по замкнутому контуру с минимальными потерями и не требует дополнительной регенерации.

### **3.1.1. Системы с высаливанием и гелеобразованием**

#### **Применение расслаивающихся систем на основе водорастворимых полимеров в экстракции**

Расслаивание раствора на две жидкие фазы может быть обеспечено за счет образования мицелл, с последующим выделением ПАВ в самостоятельную фазу при нагревании выше температуры критической точки расслаивания, так называемая мицеллярная экстракция [60, 61]. Добавление высаливателей – неорганических солей или кислот к водным растворам ПАВ также часто приводит к образованию второй жидкой фазы. Этот процесс получил название гель-экстракция поверхностно-активными веществами [3, 62]. Вместо ПАВ в этом случае можно использовать некоторые водорастворимые полимеры [2]. Еще одной возможностью создания безопасных экстракционных систем является химическое взаимодействие между компонентами водного раствора, которое приводит к образованию нового соединения [4].

Примером систем с высаливанием являются водные растворы полиэтиленгликоля (ПЭГ), которые расслаиваются при введении различных неорганических солей: фосфатов, сульфатов, фторидов, иодидов, перхлоратов, карбонатов, тиоцианатов [63, 64, 65]. Большинство других солей неэффективно. ПЭГ отличают доступность, низкая стоимость, устойчивость в кислых и ще-

лочных растворах, отсутствие недостатков обычных органических растворителей. Вязкость растворов ПЭГ и скорость их расслаивания с растворами солей зависят от молярной массы и концентрации полимера в системе. Практически удобно работать с ПЭГ имеющим молярную массу от 1500 до 3000 при содержании полимера в растворе менее 30 мас.%. При использовании таких растворов ПЭГ и 20%-ного раствора сульфата аммония фазы разделяются менее чем за 3 мин, причем с уменьшением содержания полимера и с ростом содержания соли скорость расслаивания увеличивается. Чем выше содержание высаливателя в исходном водном растворе, тем меньше массовая доля ПЭГ обеспечивает расслоение. В табл. 52 приведены составы равновесных жидких фаз, их плотности в системе вода – ПЭГ1500 – сульфат аммония. По способности высаливать ПЭГ электролиты образуют ряд:  $K_2CO_3 > (NH_4)_2SO_4 > NaH_2PO_4$ .

Для трехкомпонентных систем вода – ПЭГ – высаливатель характерны следующие особенности. Представляющая интерес для экстракции область двухфазного жидкого равновесия занимает значительную часть площади треугольника Гиббса-Розебома и с увеличением молярной массы ПЭГ область расслаивания расширяется: чем выше степень полимеризации ПЭГ, тем ниже его концентрация, необходимая для образования экстракционной системы. Как видно из табл. 52, в обогащенной полимером фазе содержатся значительные количества воды и соли. Полимер концентрируется в одной из фаз, его содержание в фазе соли менее 1%. С увеличением общего содержания соли в системе содержание воды в обогащенной ПЭГ-фазе снижается с одновременным уменьшением плотности этой фазы.

Способность к высаливанию ПЭГ из его водных растворов с образованием второй жидкой фазы проявляют соли, анионы которых оказывают явно выраженное структурирующее ( $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $F^-$ ) или деструктурирующее ( $ClO_4^-$ ,  $I^-$ ,  $SCN^-$ ) действие на воду. Существенно не влияющие на структуру воды соли не обеспечивают расслаивания. К их числу относятся хлориды, бромиды, нитраты. Способы использования этих важнейших солей

закljučаются в создании гетерогенных систем для экстракции заменой хлорида или нитрата смесью солей, например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Использование смесей электролитов с фазообразующими солями (системы ПЭГ-1500 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{X} - \text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  при массовом соотношении солей 1:1) приводит к расслаиванию, поскольку в смеси с  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  электролит оказывает дополнительное высаливающее действие. В ряде случаев, например, при экстракции из нитратных растворов скандия в виде  $[\text{Sc}(\text{NO}_3)_3] \cdot 3\text{ПЭГ}$ , образование второй жидкой фазы с ПЭГ обусловлено дополнительным высаливающим действием катионов  $\text{H}^+$ . Кроме этого возможна замена ПЭГ смесью двух полимеров (Na-сульфата декстрана и ПЭГ; декстрана и фикола; декстрана и поливинилпирролидона). Высаливающая способность катионов проявляется существенно слабее, чем у анионов, и незначительно влияет на ширину области гетерогенности.

Таблица 52. Составы и плотности равновесных жидких фаз системы вода – ПЭГ 1500 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  при 20°C

Фаза ПЭГ				Фаза соли*		
$\text{H}_2\text{O}$ , %	ПЭГ, %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\text{H}_2\text{O}$ , %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
68,3	23,8	7,9	1,087	80,4	19,6	1,091
60,8	34,2	5,0	1,086	79,0	21,0	1,116
56,9	39,2	3,9	1,084	76,9	23,1	1,129
49,6	48,2	2,2	1,057	72,5	27,5	1,161
47,1	50,9	2,0	1,046	70,0	30,0	1,176

\*- Содержание ПЭГ в фазе соли менее 1,0 мас. %

Значительное содержание воды в экстракте гидратирует гидрофильные группы экстрагируемых соединений, что отличает эту фазу от органической фазы обычных экстракционных систем [66].

Ионы металлов могут экстрагироваться в фазу ПЭГ в виде анионов, например, пертехнат-иона или в присутствии неорганических анионов-комплексообразователей. В этом случае реагентом служит сам ПЭГ, который можно рассматривать в качестве нейтрального кислородсодержащего экстрагента. Изучено влияние серной кислоты на распределение тиоцианатных комплексов Cu (II), Co (II), Zn, Fe (III), Ga, Mo (V) и In в системе  $\text{H}_2\text{O} -$

ПЭГ-2000 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Из раствора сульфата аммония, содержащего 0,96 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и 1–2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , все перечисленные металлы, за исключением Ga, количественно извлекаются в фазу ПЭГ. Не экстрагируются в этих условиях Zr, Hf, Sc и PЗЭ. Данные по распределению ионов меди (II), цинка, кобальта, железа (III), индия, молибдена (V) в системе вода – ПЭГ 2000 (18 мас.%) –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (18 мас.%) представлены на рис. 61.

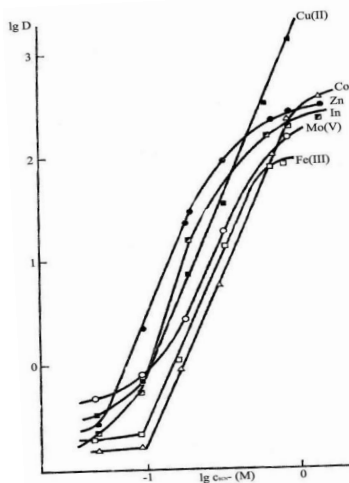


Рис. 61. Экстракция ионов металлов ( $5 \cdot 10^{-5}$  М) из раствора 18% по  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и 2 М по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в фазу ПЭГ 2000 (18 мас.%) в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$

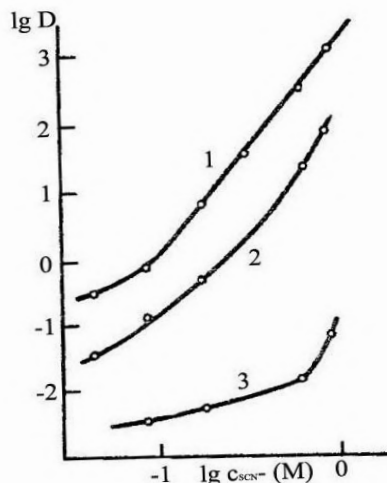


Рис. 62. Экстракция ионов меди (II) из 18% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  18% раствором ПЭГ (1), 3-н-бутилфосфатом (2), диизопропиловым эфиром (3),  $C_{\text{Cu}} 5 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  2,0 М

Как следует из рис. 62 значение D тиоцианатного комплекса меди на 3–4 порядка выше при использовании водного раствора ПЭГ по сравнению с мономерным эфиром (диизопропиловым) и даже выше, чем в случае такого эффективного, но также нерастворимого в воде экстрагента, как три-н-бутилфосфат.

Наиболее эффективно в системе  $\text{H}_2\text{O}$  – ПЭГ-2000 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  экстрагируются иодидные комплексы, например, при концентрации  $\text{NH}_4\text{I}$ , равной 0,1–2,5 М, и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1,0–2,7 М наблюдается количественное извлечение Tl (III), Bi, In и Sb (III). Из 0,01–1,0 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с коэффициентом распределения больше 100 извлекается золото (III). Коэффициенты распределения



тиоцианатных комплексов Cu (II) на порядок превышают значения D при ее экстракции трибутилфосфатом.

О величинах коэффициентов распределения неорганических катионов и анионов, органических реагентов в системе  $H_2O - ПЭГ\ 2000 - (NH_4)_2SO_4$  можно судить по данным табл. 53, 54. Экстракция ионов металлов малоэффективна, т. к.  $D_M^{z+} < 1,0$ . D различных анионов отличаются друг от друга в заметно большей степени, чем D катионов.

Таблица 53. Коэффициенты распределения (D) ионов металлов в системе ПЭГ 2000 (15 масс. %) –  $(NH_4)_2SO_4$  (14,4 масс. %) –  $H_2O$

Катион	D		Катион	D	
	pH 2,5	pH 4,0		pH 2,5	pH 4,0
Na (I)	0,126	0,126	Cr (III)	–	0,06
K (I)	0,158	0,158	Ce (III)	0,06	0,25
Zn (II)	0,126	0,63	Eu (III)	0,06	0,25
Co (II)	0,126	0,63	Lu (III)	0,39	0,40
Cd (II)	–	0,50	In (III)	0,71	0,71
Cu (II)	0,50	0,63	Zr (IV)	0,63	–

Примечание. Концентрация ионов металлов в исходном растворе соли  $5 \cdot 10^{-5}$  М; значения pH приведены для равновесной фазы соли

Таблица 54. Коэффициенты распределения неорганических анионов и органических реагентов в системе ПЭГ 2000 (15 масс.%) –  $(NH_4)_2SO_4$ , (14,4 масс.%) –  $H_2O$

Анион или реагент	Исходная концентрация в фазе соли, М	pH	D	Анион или реагент	Исходная концентрация в фазе соли, М	pH	D
Бромид	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	3,2	Ксиленоловый оранжевый*	$4,8 \cdot 10^{-2}$	8,0	>100
Иодид	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	10,0				
Фосфаты	$5 \cdot 10^{-5}$	4,0	0,25	Нитрозо-R-соль**	$6,5 \cdot 10^{-4}$	5,5	>100
Тиоцианат	$8,4 \cdot 10^{-1}$	4,0	5,0	Кристаллический фиолетовый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100
Сульфат	1,1	4,0	0,16				
Арсеназо III	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	199,5	Бриллиантовый зеленый	$1 \cdot 10^{-3}$	3,5	>100
Метилтимоловый синий*	$7,8 \cdot 10^{-3}$	3,0	>100				

\*ПЭГ 1500;

\*\*Система ПЭГ 1500 (18,5 мас.%) –  $NaH_2PO_4$  (13,8 мас.%) – вода

С коэффициентами распределения более 100 экстрагируются в фазу ПЭГ растворимые в воде хелатообразующие реагенты с одной (метилтимоловый синий, ксиленоловый оранжевый) и даже двумя сульфогруппами (арсеназо III, нитрозо-R-соль), а также основные красители (кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый). Для сравнения следует указать, что все изученные реагенты плохо экстрагируются большинством органических растворителей. Количественной экстракции реагентов с одной сульфогруппой можно добиться только с помощью спиртов, а для извлечения реагентов с двумя сульфогруппами и основных красителей необходимо вводить в систему крупные гидрофобные противоионы.

Введение в систему водорастворимых реагентов, образующих комплексы с ионами металлов, позволяет экстрагировать различные ионы металлов. Распределение ионов металлов в присутствии арсеназо III изучено в экстракционной системе на основе ПЭГ и сульфата аммония. Соотношение компонентов (М : R) в экстрагирующихся комплексах для европия, церия и лутетия при pH 3,5 близко 1:2. В интервале pH 1,5–1,7 возможно разделение Th и РЗЭ, что было использовано в экстракционно-фотометрическом способе определения Th в присутствии значительных количеств РЗЭ. Введение нитрозо-R-соли в систему обеспечивает извлечение Со в интервале pH 1,5–8,0 с коэффициентом распределения от 100 до 400. Количественная экстракция Со в области низких pH использована для его экстракционно-фотометрического определения. Повышение чувствительности определения достигается за счет концентрирования элемента в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (25,2 %) – ПЭГ-2000 (5,2 %) –  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой соотношение объемов фаз ПЭГ и исходного солевого раствора составляет 1:10. Экстрагируются также Pd (II), U (VI) и Mo (VI) с пиридиллазорезорцином, кобальт (II) и медь (II) с ксиленоловым оранжевым. Введение комплексообразующих реагентов приводит к значительному росту коэффициента распределения катионов. Значение D составляет 30–100 для комплексов тория и РЗЭ с арсеназо III, 200 для комплексов кобальта с нитрозо-R-

солью, 10 для комплексов циркония с метилтимоловым синим и европия с ксиленоловым оранжевым.

Помимо различных ионов металлов в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{ПЭГ} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  экстрагируются некоторые органические вещества, например, антоциановый краситель. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения фенола с 4-аминоантипирином и экстракционно-хроматографического определения белков. Помимо ПЭГ, в экстракции органических соединений нашли применение и другие водорастворимые полимеры.

### **3.1.2. Применение расслаивающихся систем на основе промышленно выпускаемых ПАВ в экстракции**

Ряд промышленно выпускаемых ПАВ имеет близкое к ПЭГ строение. Например, такие ПАВ, как синтанол, синтаמיד, оксифос Б, имеют в своем составе оксиэтильные группы. Под действием неорганических солей и кислот водные растворы этих соединений также расслаиваются на две жидкие фазы. Образование жидкофазной гетерогенной системы оказалось присуще большинству ПАВ, независимо от их природы.

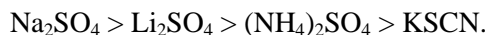
#### ***Применение неионогенных ПАВ для целей экстракции.***

Наиболее близким к ПЭГ строением обладают синтанолы – моноалкиловые эфиры полиэтиленгликоля  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{H}$ , где  $n=12-14$ ,  $m=8-10$  (синтанол АЛМ-10) и  $n=10-18$ ,  $m=8-10$  (синтанол ДС-10). При добавлении различных солей, например,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KHCO}_3$ , происходит расслоение водных растворов синтанолов на две жидкие фазы.

Изучение фазовых равновесий в системах с синтанолами и некоторыми солями позволило выявить ряд закономерностей:

1. Чем лучше растворимость соли, тем меньше концентрация воды в расслаивающихся смесях.

2. Соли по степени высаливания можно расположить в ряд:



3. Практически во всех системах с синтанолом ДС-10 области расслаивания несколько больше, чем в системах с синтанолом АЛМ-10.

Изучены экстракционные возможности систем вода – синтанол АЛМ-10 – сульфат аммония или тиоцианат калия. Система с тиоцианатом калия представляет интерес в связи с тем, что тиоцианат-ион является комплексообразователем и отпадает необходимость введения дополнительных реагентов.

Система с тиоцианатом калия существует в интервале кислотности от 0,1 М НСl до 1 М концентрации NaOH. Фаза ПАВ представляет собой прозрачную вязкую жидкость, которая находится над водной фазой. Изучено межфазное распределение ионов цинка, кобальта, лантана, скандия в системе вода – синтанол АЛМ-10 – тиоцианат калия – серная кислота (рис. 63).

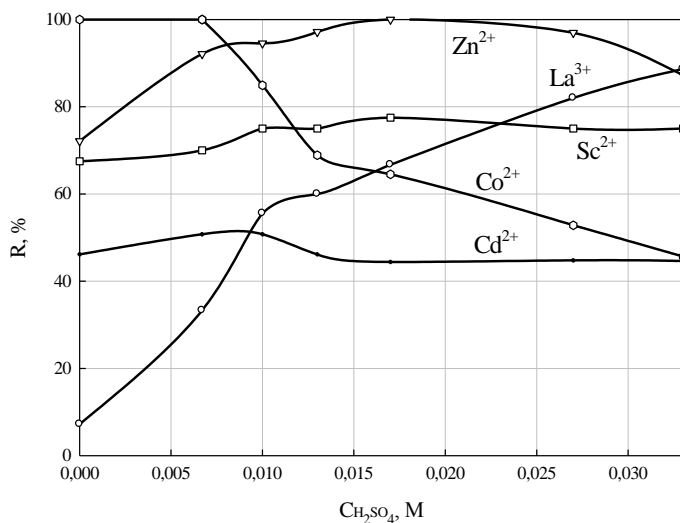


Рис. 63. Распределение 0,01 М ионов металлов в системе вода – синтанол АЛМ-10 – KSCN –  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Область расслаивания системы с сульфатом аммония существует в узком интервале кислотности. При концентрации кислот больше 0,7 М по НСl

система становится гомогенной. В этой системе не удалось обнаружить ионы металлов, которые бы извлекались количественно.

Повысить экстракцию ионов металлов можно дополнительным введением в систему комплексообразующих реагентов. В присутствии нитрозо-R-соли наблюдается количественная экстракция кобальта. Соотношение Со : нитрозо-R-соль в комплексе близко 1:3. Максимум светопоглощения комплекса нитрозо-R-соли с кобальтом лежит в интервале pH 5,5–7,0. Закон Бера выполним в интервале содержания кобальта в экстракте от 2 до 20 мкг ( $\epsilon = 12000$ ;  $\lambda_{\max} = 520$  нм).

Из других неионогенных ПАВ хорошее расслаивание с неорганическими солями и кислотами дают синтамыды (полиэтиленгликолевые эфиры моноэтаноламидов СЖК)  $C_nH_{2n+1}CONH(CH_2CH_2O)_mH$  – синтамид-5 ( $n=10-16$ ;  $m=5-6$ ). Расслаивание на две жидкие фазы происходит при добавлении неорганических солей и кислот. Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности. В системе вода – синтамид 5 – хлорид аммония наблюдается количественное извлечение хлоридных ацидокомплексов галлия, таллия (III) и меди (I) по анионообменному механизму. Реагентом в этом случае служит протонированная форма синтамида. Комплексообразующие свойства амидной группы оказались довольно слабыми.

Несмотря на то, что системы вода – синтамид-5 –  $(NH_4)_2SO_4$  и вода – синтамид-5к –  $(NH_4)_2SO_4$  являются условно трехкомпонентными, на изотермах растворимости имеются фазовые области трехфазного жидкого и четырехфазного монотектического равновесия (рис. 64). Это можно объяснить сильным высаливающим действием сульфат-ионов. При этом проявляется различие в поведении гомологов, входящих в состав синтамида. В присутствии хлороводородной кислоты количественно извлекаются таллий (III) и медь (I). Введение в экстракционную систему пиридилазонафтола (ПАН) позволяет извлекать микроколичества кобальта (II) (при pH 2–7) и меди (II) (pH 5–7,5). Определенный состав извлекаемых комплексов совпадает с составами, найденными при экстракции этих ионов хлороформными растворами

ПАН. Также близкими к данным литературы по традиционным экстракционным системам оказались и спектрофотометрические свойства, для кобальта (II) ( $\epsilon_{580}$  17000), для меди (II) ( $\epsilon_{580}$  15200).

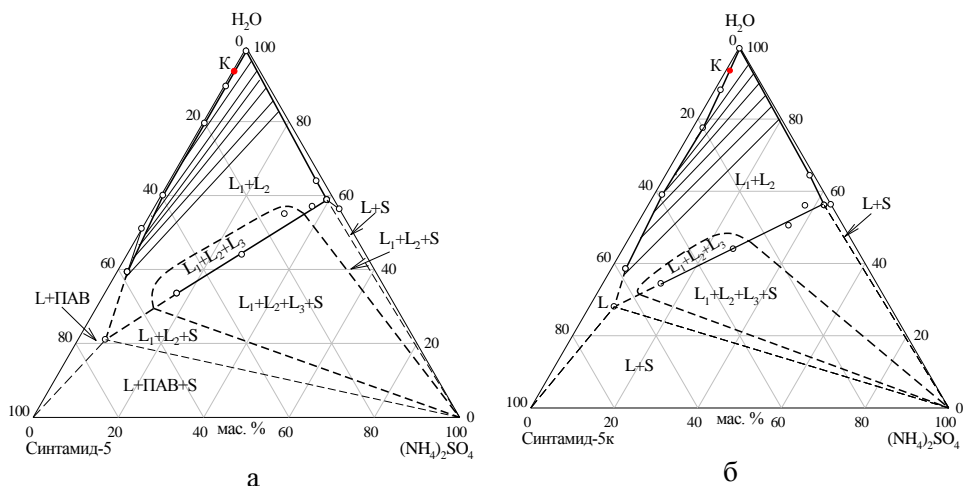


Рис. 64. Изотермы растворимости (25°C) систем вода – синтаמיד-5 –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (а) и вода – синтаמיד-5к –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (б). Фазовые области: L – го-могенная;  $L_1+L_2$  – двухфазного жидкого равновесия;  $L_1+L_2+L_3$  – трехфазного жидкого равновесия;  $L_1+L_2+S$  – трехфазного монотектического равновесия;  $L_1+L_2+L_3+S$  – четырехфазного монотектического равновесия; L+S – кристал-лизации соли

Из хлоридно-аммиачного буферного раствора (pH 9,1) в системе вода – синтаמיד-5 – карбонат калия количественно извлекаются комплексы цинка и никеля с эриохромчерным Т (ЭХЧ Т) и кадмия с сульфарсазеном. В присутствии синтамида-5 наблюдается батохромный сдвиг окраски ЭХЧ Т и его комплекса с цинком по сравнению с чисто водными растворами. Контрастность реакции (разность между  $\lambda_{\text{max}}$  реагента и комплекса) увеличивается с 64 до 92 нм. Присутствие в системе ПАВ практически не сказывается на величине оптической плотности комплекса. Максимум светопоглощения комплекса кадмия с сульфарсазеном при экстракции в системе синтаמיד-5 – карбонат калия – вода лежит при 500 нм. Закон Бера выполним в интервале содержания кобальта в экстракте от 5 до 35 мкг ( $\epsilon_{500}$  40000).

### ***Применение анионогенных ПАВ для целей экстракции.***

Среди анионогенных ПАВ наибольшее распространение получили различные алкилсульфонаты и алкилсульфаты, водные растворы которых также расслаиваются на две жидкие фазы под действием высаливателей. Помимо технических ПАВ изучались и индивидуальные соединения, например, додецилсульфат или додецилсульфонат натрия [67]. Анионогенное ПАВ способно не только выступать в роли фазообразователя, но и входить в состав экстрагируемых катионных комплексов в качестве противоиона [68]. Смесь додецилсульфата и катионогенного ПАВ цетилтриметиламмония бромиды нашла применение при экстракции некоторых белков [69].

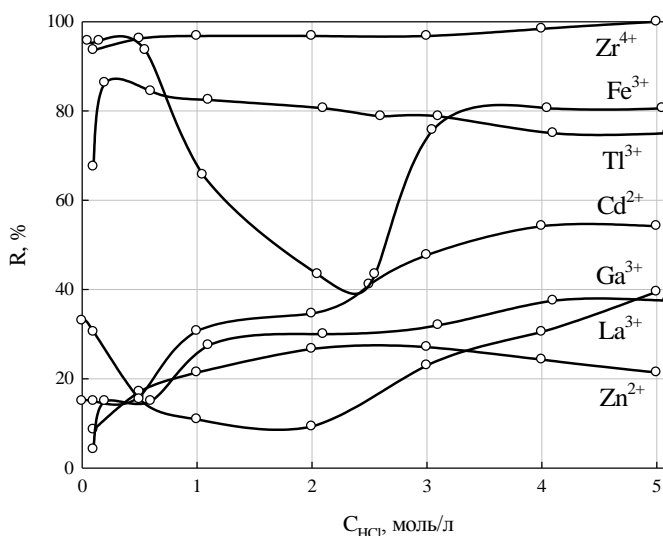


Рис. 65. Распределение 0,01 М ионов металлов в системе вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  –  $\text{HCl}$

Из других анионогенных ПАВ расслаивающие системы, пригодные для экстракции образует оксифос Б (калий бис-(алкилполиоксиэтилен)-фосфат,  $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m]_2\text{POOK}$ , где  $n=8-10$ ,  $m=6$ ). Его водные растворы способны расслаиваться на две прозрачные жидкие фазы под действием сульфатов аммония, натрия, лития, магния и алюминия, хлоридов натрия и алюминия, фторида аммония, нитрата алюминия, гидрофосфата аммония. Оптимальными для экстракции свойствами обладает система вода – оксифос Б – сульфат

аммония. Область расслаивания существует в достаточно широком интервале кислотности. Объем фазы ПАВ остается постоянным до 5 М концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и до 4 М концентрации  $\text{HCl}$ . Введение аммиака в систему до концентрации 3 М также не нарушает двухфазное жидкое равновесие. На рис. 65 представлены результаты распределения 0,01 М ионов металлов из растворов хлороводородной кислоты.

При экстракции большинства изученных ионов металлов, кроме Мо (VI), Cd и Ga, в отсутствие неорганических кислот наблюдался осадок на границе раздела фаз. Это вызвано высоким значением pH – около 7,0. При введении в систему 0,5 М  $\text{HCl}$  обе фазы становятся прозрачными. Исходя из вида кривых извлечения можно предположить наличие двух механизмов экстракции: катионообменного в случае извлечения ионов циркония, титана и анионообменного при извлечении ионов таллия (III), меди (I). В случае извлечения железа (III), в зависимости от концентрации  $\text{HCl}$ , в системе реализуются оба механизма экстракции. Количественное извлечение скандия сопровождается образованием белых кристаллических осадков в экстракте. Помимо представленных на рис. 65 ионов, количественно извлекается медь (I), степень извлечения олова (II) достигает 90%. Аналогичные результаты получены для системы вода – оксифос Б – сульфат натрия.

Хорошие экстракционные свойства проявляет система вода – оксифос Б – сульфат аммония – тиоцианат аммония. Расслаивание сохраняется без существенного изменения соотношения объемов фаз при высоких концентрациях неорганических кислот (до 6 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и до 5 М  $\text{HCl}$ ) и аммиака (более 2,7 М). При введении  $\text{NH}_4\text{SCN}$  область двухфазного жидкого равновесия сохраняется во всем изученном интервале концентраций, однако в присутствии 0,025 М тиоцианат-ионов объем фазы ПАВ уменьшается с 4,0 мл до 3,3 мл. Скорее всего, это объясняется вытеснением воды из фазы ПАВ тиоцианат-ионами. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  соотношение фаз остается стабильным, а  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  водной фазы незначительно уменьшается с 6,0 до 5,8.



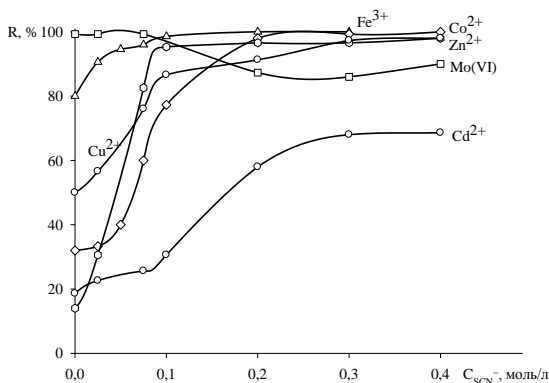


Рис. 66. Распределение ионов металлов в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония в зависимости от концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  ( $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ M}$ )

количественное извлечение которого наблюдается и при отсутствии  $\text{NH}_4\text{SCN}$  в системе. Для достижения максимального извлечения Fe (III) и Zn (II) достаточно 0,1 M концентрации тиоцианат-ионов, для Co (II) – 0,2 M, Cu (II) извлекается на 98% при концентрации 0,3 M. Экстракция Cd (II) не превышает 65%.

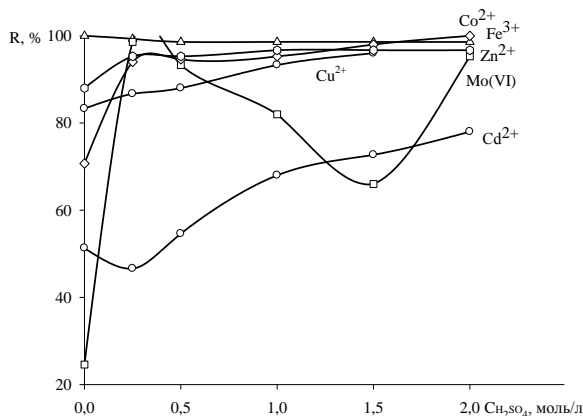


Рис. 67. Распределение ионов металлов в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония в зависимости от концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{C}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,2 \text{ M}$ )

лов, как Zn (II), Co (II) и Cu (II) требуется увеличение концентрации серной

На рис. 66 на зависимость степени влечения ионов металлов из 0,5 M растворов серной кислоты от концентрации тиоцианата аммония. Увеличение концентрации тиоцианат-ионов приводит к повышению степени извлечения большинства ионов металлов. Исключение составляет экстракция молибдена (VI),

Зависимость экстракции ионов металлов из 0,2 M растворов  $\text{NH}_4\text{SCN}$  от концентрации серной кислоты представлена на рис. 67. Количественное извлечение Fe (III) наблюдается во всем изученном интервале концентраций кислоты. Для достижения максимального извлечения таких метал-

кислоты до 1,0–1,5 М. Рост концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приводит к подъему на кривой извлечения кадмия, при этом его степень извлечения не превышает 68%. На общем фоне выделяется кривая извлечения Мо (VI). Наличие двух максимумов позволяет предположить извлечение различных комплексных соединений, состав которых определяется различной формой существования молибдена в растворе.

По результатам исследований экстракции ионов металлов из кислых тиоцианатных растворов в системе вода – оксифос Б – сульфат аммония можно составить тиоцианатный ряд, где элементы расположены в порядке уменьшения экстрагируемости:  $\text{Fe (III)} > \text{Zn (II)} > \text{Co (II)} > \text{Cu (II)} > \text{Cd (II)}$ .

Количественно извлекаемые тиоцианатные комплексы Fe (III), Cu (II) и Co (II) имеют собственную окраску, однако при переносе экстракта в кювету толщиной 0,3 см наблюдалось помутнение раствора, которое не исчезало в течение длительного времени. Поскольку фаза ПАВ в системе вода – оксифос Б –  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  способна растворяться в воде, то для спектрофотометрических исследований экстракт количественно переносили в пикнометр на 5 мл, доводили до метки дистиллированной водой и встряхивали. Полученные прозрачные растворы имеют окраску тиоцианатных комплексов металлов.

Длины волн максимального светопоглощения ( $\lambda_{\text{max}}$ ) извлекаемых комплексов кобальта (II) и железа (III) равны 622 и 470 нм соответственно, что практически совпадает с литературными данными для тиоцианатных комплексов кобальта, экстрагируемого изопентанолом ( $\lambda_{\text{max}}$  620 нм), и железа (III), экстрагируемого эфирами или спиртами ( $\lambda_{\text{max}}$  480 нм). Поглощение света тиоцианатными комплексами кобальта и железа (III) в различных участках спектра ( $\Delta\lambda = 152$  нм) позволяет предположить перспективность системы вода – оксифос Б – сульфат аммония – тиоцианат аммония для разработки экстракционно-фотометрического способа их определения при совместном присутствии. Кроме этого, совпадение полученных величин  $\lambda_{\text{max}}$  с данными литературы свидетельствует об отсутствии взаимодействия оксифоса Б непо-

средственно с этими ионами металлов и их экстракции из кислых растворов по анионообменному механизму в виде ионных ассоциатов соответствующих тиоцианатных комплексов  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  с протонированной формой реагента.

Закон Бэра выполняется в интервале содержания кобальта в экстракте от 11 до 180 мкг. Рассчитанное значение молярного коэффициента светопоглощения –  $1,0 \cdot 10^3$ . Предел обнаружения составил 11,4 мкг кобальта. Градуировочному графику соответствует уравнение прямой, полученное методом наименьших квадратов:

$$A = 0,0057 C_{\text{Co}} (r = 0,997),$$

где  $A$  – оптическая плотность,

$C_{\text{Co}}$  – содержание кобальта, мкг.

Как показали исследования, большинство элементов не мешают определению, так в оптимальных условиях определения кобальта они не экстрагируются. К ним относятся щелочные, щелочноземельные элементы, алюминий, никель, хром (III), железо (II), РЗЭ, индий. Другие элементы не мешают определению, так как их экстракция не количественна и они не дают окрашенных комплексов, например, цирконий, торий, скандий, марганец (II), цинк, олово (II), кадмий не снижают точности определения в количествах, не превышающих содержание кобальта в 100 раз. Максимальное влияние на определение кобальта оказывают более чем 0,5-кратные избытки Fe (III) и Cu (II), образующие с тиоцианат-ионами окрашенные комплексы. Для маскировки Fe (III) и Cu (II) лучше всего использовать аскорбиновую кислоту.

Методика определения: в делительную воронку вводят 3,6 мл 50% раствора оксифоса Б, 3,8 мл 40% раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , серную кислоту для создания 0,25 М, исследуемый раствор, содержащий от 11 до 180 мкг Со, добавляют 2 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты и выдерживают 10 мин для восстановления примесей железа (III) и меди (II). После этого вводят раствор  $\text{NH}_4\text{SCN}$  для создания 0,3 М концентрации  $\text{SCN}^-$ , доводят дистиллированной водой до общего объема 20 мл и встряхивают в течение 3 мин. После разде-

ления фаз экстракт переносят в пикнометр, доводят до 5 мл дистиллированной водой и измеряют оптическую плотность при 622 нм относительно раствора экстракта холостого опыта в кюветах на 1 см.

Методика апробирована на стандартном образце никеля № 91-б. Содержание компонентов в образце, мас. %: Ni 97,6; Co 0,6; Cu 0,55; Fe 1,02; C 0,04; Si 0,03; S 0,023. Содержание кобальта, определенное в аликвоте раствора, полученного после растворения навески образца в царской водке по предлагаемой методике, составило  $(53,2 \pm 1,6)$  мкг ( $S_T = 0,023$ ;  $P = 0,95$ ,  $n = 5$ ).

Спектр тиоцианатного комплекса меди не имеет ярко выраженного максимума. Максимальное значение оптической плотности наблюдается при 460 нм.

Таким образом, исследования показали перспективность использования системы вода – оксифос Б – сульфат аммония для экстракции тиоцианатных комплексов железа (III) и кобальта (II). Преимуществом предлагаемой экстракционной системы является отсутствие токсичных, летучих, пожароопасных и дорогостоящих компонентов.

### ***Применение катиногенных ПАВ для целей экстракции.***

Из класса катиногенных ПАВ в гель-экстракции нашли применение цетилпиридиний хлорид [70, 71] для экстракции ряда хлоридных комплексов платиновых металлов и катамин АБ – алкилбензил-диметиламмоний хлорид  $[C_nH_{2n+1}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]Cl$ , где  $n = 10-18$  [72].

Большинство солей щелочных металлов и аммония расслаивают водные растворы катамина АБ на две жидкие фазы. Область расслаивания системы вода – катамин АБ – хлорид натрия существует в достаточно широком интервале кислотности, до 2,4 М  $H_2SO_4$  или  $HCl$  и до 2,8 М концентрации аммиака или 4,6 М гидроксида натрия.

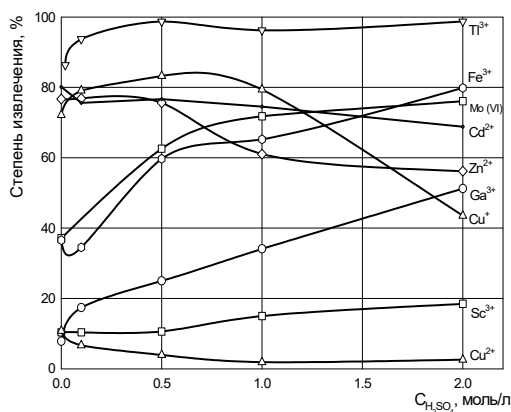


Рис. 68. Распределение 0,01 М ионов металлов в системе вода – катамин АБ – NaCl – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Результаты изучения распределения 0,01 М ионов металлов в зависимости от концентрации серной кислоты представлены на рис. 68. Использование хлороводородной кислоты для создания нужной кислотности водной фазы приводит к аналогичным результатам.

Расширить ассортимент извлекаемых в этой системе ионов металлов можно введением дополнительных анионов-комплексообразователей, например, тиоцианат-ионов или органических комплексообразующих реагентов.

Оптимальные для целей экстракции соотношения компонентов в расслаивающейся системе вода – катамин АБ – хлорид калия были выбраны на основании анализа фазовой диаграммы, масс. %: вода – 81, катамин АБ – 10, KCl – 9. Введение NH<sub>4</sub>SCN в систему сохраняет область двухфазного жидкого равновесия на всем изученном интервале концентраций, однако в присутствии тиоцианат-ионов объем фазы ПАВ несколько уменьшается. Значение pH практически не изменяется. Обе фазы остаются прозрачными.

Зависимость экстракции 0,01 М растворов ионов металлов от концентрации тиоцианат-ионов в системе вода – катамин АБ – KCl представлена на рис. 69. Для количественного извлечения Fe (III) достаточно 0,2 М SCN<sup>-</sup>, извлечение Zn, Co достигает максимума при 0,4 М концентрации тиоцианат-ионов.

На рис. 70 представлены результаты извлечения 0,01 М растворов ионов металлов в зависимости от кислотности. При C<sub>SCN<sup>-</sup></sub> 0,4 М количественное извлечение Fe (III), Cd и Zn наблюдается в интервале концентрации серной кислоты от 0,75 до 2 М, Co – от 0,5 до 1,5 М [73].

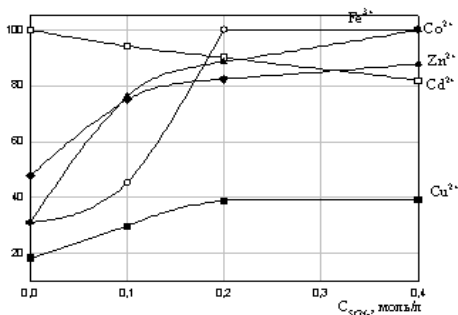


Рис. 69. Влияние концентрации  $\text{NH}_4\text{SCN}$  на извлечение 0,01 М ионов металлов в системе вода – катамин АБ – KCl ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4}=0,5 \text{ М}$ )

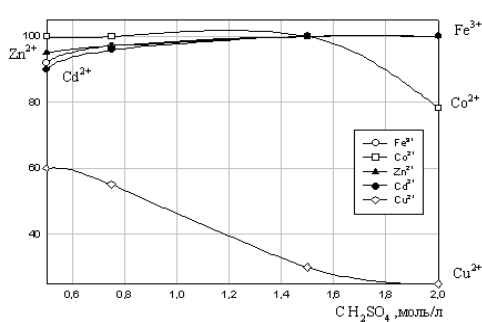


Рис. 70. Влияние кислотности на извлечение 0,01 М ионов металлов в системе вода – катамин АБ – KCl ( $\text{C}_{\text{NH}_4\text{SCN}} = 0,4 \text{ М}$ )

Таким образом, способность расслаиваться на две жидкие фазы под действием высаливателей оказалась характерна для большинства промышленно выпускаемых ПАВ. Учитывая их доступность, низкую токсичность и стоимость, а также биоразлагаемость и отсутствие в процессе пожароопасных органических растворителей, можно сделать вывод о перспективности изучаемых систем в процессах жидкостной экстракции.

### 3.1.3. Системы с протолитическим взаимодействием компонентов

Расслаивание в результате химического взаимодействия между компонентами водного раствора наблюдается в системах, содержащих вещества основного и кислотного характера. Если основание и кислота – твердые вещества, то вода – единственный жидкий компонент системы. Наибольшее распространение получили системы с производными пиразолона в качестве органического основания. Они известны с 1954 г. В качестве кислотных компонентов использованы хлоральгидрат, бензойная кислота (БК), салициловая кислота (СК), фенол, пирокатехин, резорцин. Многие из исследованных систем расслаиваются на две жидкие фазы только при повышенных температурах. Используются для экстракции с 1984 г.

Экстракционные системы без органического растворителя относятся к многокомпонентным, расслаивание в которых на две жидкие фазы наблюдается при определенных значениях концентраций составляющих веществ. Наиболее полную картину фазовых равновесий в этих системах, необходимую для оптимизации экстракционных процессов, можно получить методом физико-химического анализа, построением соответствующих диаграмм растворимости. Такие диаграммы позволяют определить не только границы области расслаивания и количественное соотношение между объемами фаз в системе, но и сделать выводы о характере взаимодействия компонентов.

Необходимыми условиями для возникновения расслаивания трехкомпонентных систем являются:

1. Наличие в одной двойной системе рационального химического соединения, имеющего специфический коэффициент растворения в третьем компоненте и не претерпевающего в процессе растворения заметной диссоциации.
2. Специфическая растворимость третьего компонента в химическом соединении.
3. Наличие в двух двойных системах ограниченной взаимной растворимости компонентов. Последнее условие не считается обязательным.

Обобщая экспериментальный материал, И. Л. Крупаткин сделал вывод, что расслаиванию жидкого раствора предшествует определенное состояние, которое названо им скрытно-расслаивающимся. Под ним понимается стабильное предпереходное состояние раствора перед его распадом на жидкие фазы под действием различных веществ или внешних факторов.

Исследования И. Л. Крупаткина показали, что принципиально возможно возникновение расслаивания в тройной системе при полном отсутствии его для любой пары компонентов при любых температурах. Одной из причин возникновения расслаивания в тройной системе с гомогенными двойными является образование химического соединения (или комплекса), присутствующего в жидкой фазе, в ее преобладающей системе. Это условие является

обязательным, но недостаточным. Взаимоотношения преобладающей системы с третьим компонентом могут быть такими, что последний и химическое соединение неограниченно растворимы друг в друге и тогда расслаивание не возникает. Если подчиненные двойные системы, содержащие одинаковый один компонент, близки к расслаиванию, то сильное взаимодействие их вторых компонентов между собой приведет к ослаблению взаимодействия, как в самих подчиненных системах, так и между смесями реагирующей двойной системы и третьим компонентом. При этом по мере усиления взаимодействия в смесях преобладающей системы, между ними и третьим компонентом взаимодействие ослабевает. Таким образом, И. Л. Крупаткин пришел к выводу, что возникновение области расслаивания в тройной системе с гомогенными двойными обусловлено поведением подчиненных скрытно-расслаивающихся систем, а также взаимодействием компонентов во всей тройной системе. В то же время он отметил, что данная схема изучаемого явления не является универсальной.

Исходя из вышеописанного, И. Л. Крупаткин сформулировал условия расслаивания тройных систем при гомогенных двойных составляющих системах. Для этого необходимо:

1. Чтобы в преобладающей системе образовывалось соединение (или комплекс).
2. Чтобы одна или две двойные подчиненные системы обладали признаками скрытно-расслаивающихся систем (например, почти горизонтальными участками на кривых кристаллизации).

Ф. Р. Вержбицким [12] в 2001 году предложена структурная концепция взаимной растворимости жидкостей, согласно которой процесс растворения определяется структурами и степенью разупорядочения смешиваемых жидкостей. Расслаивание наблюдается в жидких системах самой различной природы: металлических (Cu-Pb); солевых ( $\text{BiCl}_3\text{-ZnCl}_2$ ); водно-органических ( $\text{H}_2\text{O-C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) и т. д. Естественно предположить, что в этом разнообразии существует общий для всех систем молекулярный механизм, действие кото-



рого вызывает расслаивание. Тепловой эффект расслаивания мал, поэтому причины расслаивания нужно искать в низкоэнергетических процессах, которые протекают в одной жидкости при постепенном добавлении к ней другой жидкости. Если учесть, что расслаивание происходит и в системах, где молекулы не взаимодействуют друг с другом, то единственной причиной является взаимное влияние одной жидкости на структуру другой, а низкоэнергетическим процессом – происходящие в структуре жидкости изменения. Каждая жидкость обладает своей собственной структурой, которая в одних случаях способна противостоять разрушению или изменению, а в других – она податлива и именно эти процессы определяют ограниченную или полную взаимную растворимость жидкостей. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей наблюдается, когда при изменении состава в системе образуются две примерно равнопрочные, но совершенно разнотипные жидкие структуры. Если образуется структура с аномальной прочностью и только одна, то эта структура является азеотропной.

Представляет интерес трактовка экстракционных процессов с позиции, предложенной Ф. Р. Вержбицким, структурной теории растворимости веществ в жидкостях. В расслаивающейся системе каждая из жидкостей, насыщаясь другой, преобразуется в раствор, структура которого обладает минимумом свободной энергии. При равновесии эти минимальные значения свободной энергии равны друг другу. Если в систему ввести третий компонент, то он самопроизвольно встраивается в структуру равновесных фаз таким образом, чтобы еще больше уменьшить величину свободной энергии каждой из фаз и одновременно сохранить их равными друг другу. В этом и заключаются причина и физическая сущность экстракции.

***Водные расслаивающиеся системы с химическим взаимодействием  
на основе производных пиразолона.***

К настоящему времени изучены следующие водные расслаивающиеся системы с производными пиразолона: вода – 1-гексил-3-метил-2-пиразолин-

5-он – азотная (хлорная) или трихлоруксусная кислота; вода – антипирин – фенол (пирокатехин, резорцин); салициловая, сульфосалициловая, монохлоруксусная, монобромуксусная, трихлоруксусная кислота или нафталин-2-сульфокислота; вода – антипирин – трихлоруксусная кислота – ортофосфорная кислота; вода – пирамидон – салициловая кислота (хлоральгидрат); вода – диантипирилметан (диантипирилэтан, диантипирилбутан) – монохлоруксусная кислота; вода – диантипирилметан – трихлоруксусная кислота; вода – диантипирилметан (диантипирилбутан, диантипирилгептан) – нафталин-2-сульфокислота; вода – диантипирилметан – нафталин-2-сульфокислота – хлороводород; вода – диантипирилалкан – бензойная кислота (ее производные) – неорганическая кислота.

**Системы с антипирином.** Наличие области жидкого двухфазного равновесия в тройных системах вода – Ант – органическая кислота делает их потенциально пригодными для экстракционного извлечения ионов металлов.

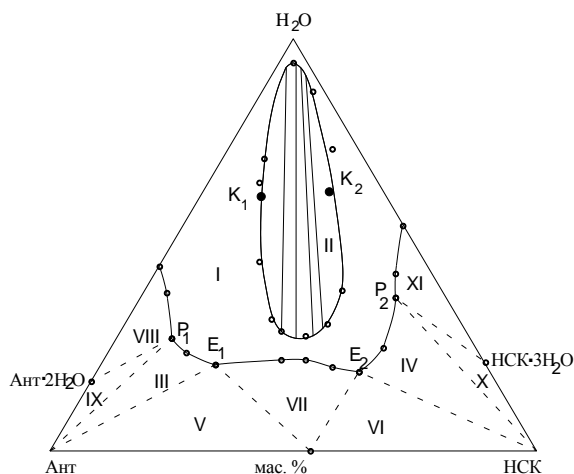


Рис. 71. Изотерма растворимости тройной системы вода – Ант – НСК при 293К (I–VIII см. текст)

В качестве примера на рис. 71 приведена диаграмма растворимости системы вода – Ант – нафталин-2-сульфокислота (НСК). Область жидкого двухфазного равновесия (II) (16,7% от общей площади диаграммы) со всех сторон окружена областью гомогенных растворов (I) (41,2%).

Нижнюю часть концентрационного треугольника с высоким содержанием твердых компонентов подробно исследовать не удалось в связи с длительностью установления равновесия и трудностью разделения фаз. Состав эвтоник и перетоник не определяли, поэтому линии, разграничивающие поля кристаллизации, проведены

условно. Можно предположить наличие полей кристаллизации Ант (III) и НСК (IV); кристаллогидратов Ант (VIII) и НСК (XI); химического соединения – Ант-НСК (VII); трехфазного равновесия кристаллов Ант, химического соединения – Ант-НСК и раствора состава  $E_1$  (V); кристаллов НСК, химического соединения и раствора состава  $E_2$  (VI); кристаллизации Ант, его кристаллогидрата и раствора состава  $P_1$  (IX); кристаллизации НСК, ее кристаллогидрата и раствора состава  $P_2$  (X). Область расслаивания имеет две критические точки. Составы, отвечающие критическим точкам, масс. %:  $K_1$  – Ант – 26,5; НСК – 12,5; вода – 61,0;  $K_2$  – Ант – 11,5; НСК – 26,0; вода – 62,5. Соединение, отвечающее брутто-формуле  $C_{11}H_{12}N_2O \cdot C_{10}H_7SO_3N$ , выделено препаративно, представляет собой порошкообразное вещество белого цвета, без запаха (т. пл.  $97^\circ\text{C}$ , растворимость – 0,9 г / 100 г  $H_2O$ ).

Имеющиеся сведения по фазовым равновесиям в расслаивающихся системах, содержащих Ант и органическую кислоту, позволяют проследить влияние органической кислоты – фазообразователя – на свойства этих систем.

Фазовые диаграммы систем Ант с пирокатехином (ПК) при температуре  $50^\circ\text{C}$ , трихлоруксусной кислотой (ТХУК) при  $30^\circ\text{C}$ , НСК, монохлоруксусной кислотой (МХУК) и монобромуксусной кислотой (МБУК) при  $20^\circ\text{C}$  имеют аналогичный вид. Область расслаивания замкнута, имеет две критические точки и граничит с полями ненасыщенных растворов. Ноды области расслаивания расходятся веером в сторону двойной системы Ант – органическая кислота, что подтверждает химическое взаимодействие между ними. Наибольшие диаметры концентрических изотерм области расслоения соответствуют составу продукта присоединения Ант к органической кислоте в соотношении 1:1. Определенные по изотермам растворимости площади областей расслаивания представлены в табл. 55.

Во всех случаях две из трех двойных систем, по растворимости твердых фаз, относятся к системам эвтектического типа. Третья двойная система Ант – органическая кислота является системой с химическим взаимодействием.

ем. Расслоение в тройных системах вызвано ограниченной растворимостью сольватов образующихся химических соединений. Увеличение температуры вызывает термическую диссоциацию химических соединений и увеличивает их взаимную растворимость с водой, благодаря чему все рассматриваемые системы имеют верхнюю тройную критическую точку. В системе с ПК температура верхней тройной критической точки 383К; с МХУК – 353К; с НСК – 348К; в системе вода – ГМП – ТХУК – 375К. Природа органической кислоты существенно влияет на интервал кислотности существования области расслаивания (табл. 55). Увеличение силы кислоты сдвигает область существования расслаивания в направлении низких значений pH.

Таблица 55. Интервалы кислотности существования области расслаивания и ее площадь ( $S$ ) на изотерме соответствующей тройной системы

Система	$pK_a$	Интервал кислотности существования области расслаивания	$S$ , %
Вода – Ант – ПК	9,45	pH 1,5 – 6,0	33,3
Вода – Ант – МХУК	2,86	pH 1,4 – 3,5	23,6
Вода – Ант – МБУК	2,90	pH 1,4 – 3,6	30,5
Вода – Ант – ТХУК	0,65	до 5 М $H_2SO_4$	22,1
Вода – Ант – НСК	0,57	pH 2,0 – 5 М $H_2SO_4$	16,7
Вода – ТП – ТХУК	0,65	до 5 М $H_2SO_4$	43,9
Вода – ГМП – ТХУК	0,65	pH 8,4 – 8 М $H_2SO_4$	36,3

В случае систем с ТХУК и пирокатехином (рис. 72) при понижении температуры до 20-25°C дополнительно появляется область трехфазного монотектического равновесия двух жидких и одной твердой фаз. Область расслаивания существует также в системе с сульфосалициловой кислотой.

В некоторых многокомпонентных системах сочетаются различные причины расслоения. Конкретным примером служит четверная система вода – антипирин – трихлоруксусная кислота – серная кислота. Наблюдающееся в оконтуривающей тройной системе вода – антипирин – трихлоруксусная кислота расслаивание является результатом протолитического взаимодействия между антипирином и трихлоруксусной кислотой с образованием ограниченно растворимого в воде продукта. В оконтуривающей тройной

[illegible]

Рис. 72. Изотерма растворимости системы вода – антипирин – пирокатехин при 25°C. Фазовые области: 1 – гомогенная, 2 – расслаивания, 3 – кристаллизации антипирина, 4 – кристаллизации антипирин·2H<sub>2</sub>O, 5 – кристаллизации пирокатехина, 6 – кристаллизации химического соединения 1:1, 7 – монотектического равновесия двух жидких фаз и химического соединения 1:2, 8 – кристаллизации химического соединения 1:2, 9 – кристаллизации химического соединения 1:3, 10 – совместной кристаллизации антипирина и его дигидрата, 11 – совместной кристаллизации антипирина и химического соединения 1:1, 12 – совместной кристаллизации химических соединений 1:1 и 1:2, 13 – кристаллизации химических соединений 1:2 и 1:3, 14 – совместной кристаллизации пирокатехина и соединения 1:3

этих систем началось в начале 80-х гг. на кафедре аналитической химии Пермского университета под руководством Б. И. Петрова [74]. Тройные (четверные) смеси, отвечающие фигуративным точкам области расслоения, использованы в аналитических целях.

Первой использованной в аналитической практике стала система вода – Ант – МХУК. В нижнюю фазу при pH 2-3 количественно экстрагируются Sc, Ti, Zr, Mo (VI), Fe (III), Th. Максимальная степень извлечения, %: In – 93, Tl (III) – 91, Hg (II) – 90, Ga – 85, V (IV) – 82, Sn (II) – 77, Be – 73, Al – 65, Bi – 55, Y – 19, Pb – 9. Не экстрагируются ионы щелочноземельных металлов, Zn, Cd, Mn, Co, Ni. Извлечение Cu и РЗЭ не превышает 2-3%.

Способность экстракта, полученного в системе вода – Ант – МХУК, растворяться в воде создает благоприятные условия для комплексометрического окончания анализа, поскольку исключается стадия реэкстракции или гетерофазное титрование. Предложен способ определения 0,5-25,0 мг скандия, основанный на его количественном извлечении при pH 2, с последующим растворением экстракта в 100-150 мл воды и титрованием раствором ЭДТА с индикатором ксиленоловым оранжевым. Определению 4,5 мг скандия не мешают большие количества (2-4 г) солей Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Cd, Y, РЗЭ, Cr (III), Mn (II), Al, Co, Ni и др.

Ионы ряда металлов экстрагируются в виде окрашенных соединений: железо (III) – красного, хром (III) – зеленого, Au (III), Pt (IV), Ti (IV), Tl (III), U (VI) – желтого цвета. Наиболее чувствительна реакция Ант с Fe (III) ( $\epsilon_{425} = 9,5 \cdot 10^3$ ). Разработанная методика гибридного экстракционно-фотометрического определения железа (III) отличается высокой избирательностью. Определению 22 мкг Fe (III) не мешают 10000-кратные мольные избытки ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ; 5000-кратные –  $Mn^{2+}$ ; 2500 –  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ; 1000 –  $Be^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , Zr (IV), Hf (IV), Th (IV); 500 –  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ; 100 –  $Cr^{3+}$ , 50 –  $Cu^{2+}$  и др. Мешают определению титан (IV), молибден (VI) и уран (VI). Методика апробирована на стандартных образцах алюминия, никеля, их сплавов и бронзы.

На распределение хрома (III) влияет кинетическая инертность его аквакомплекса. При комнатной температуре экстракция незначительна. Поскольку система вода – Ант – МХУК имеет верхнюю критическую точку, то при  $T > 353\text{K}$  она становится гомогенной. В этих условиях комплексообразование происходит за 5-10 мин. При охлаждении система расслаивается, причем при  $\text{pH} \geq 2,5$  хром (III) количественно концентрируется в нижней фазе. Экстракционно-фотометрическому определению 2,1 мг хрома (III) не мешают 100-кратные мольные избытки Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Co, Ni, Mn. Мешающее влияние Fe (III) устраняют введением тиогликолевой кислоты.

Расширить ассортимент извлекаемых ионов металлов можно дополнительным введением анионов, способных образовывать ацидокомплексы с металлами. В присутствии  $\text{SCN}^-$  при  $\text{pH}_{\text{онт}} 1,5-2$  в нижнюю фазу количественно переходит окрашенный в синий цвет тиоцианатный комплекс кобальта, тогда как в тройной системе он не извлекается. Предложен способ определения 20-200 мкг кобальта, основанный на его извлечении в системе вода – Ант – МХУК –  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Экстракционно-фотометрическому определению 124 мкг Co не мешают 1000-кратные мольные избытки щелочноземельных металлов, Al, Sn, Mn (II), Ni; 500-кратные – Cd, Cr (III); 100-кратные – Cu, Be, Zn, In, Sc, La, Zr, Pb, Bi, W и др. Мешающее влияние железа (III) устраняют введением в систему  $\text{SnCl}_2$ . Количественное извлечение тиоцианатных комплексов Fe(III), Co и ряда других металлов позволило разработать методику комплексонометрического определения Ni, остающегося в рафинате, после экстракционного удаления основы.

Для фотометрического определения элементов, количественно извлекающихся в системе вода – Ант – МХУК в виде бесцветных комплексов предложено добавлять известные фотометрические реагенты, например, в случае тория – арсеназо III, ртути – дитизон.

Изучено распределение ионов металлов в системе вода – Ант – ПК. При введении в систему солей V (V), Mo (VI), Nb (V) или W (VI) нижняя фаза приобретает интенсивную окраску, что свидетельствует об экстракции

разнолигандных комплексов ионов металлов с антипирином и пирокатехином. При pH 4-5 (670 нм,  $\varepsilon = 1,4 \cdot 10^4$ ) создается возможность избирательного определения ванадия (V) в присутствии остальных ионов металлов. Изменяя интервал pH ( $\text{pH}_{\text{опт}} = 1,9-3,1$ ) можно создать условия для извлечения и последующего определения молибдена ( $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм;  $\varepsilon = 5000$ ), а также вольфрама ( $\text{pH}_{\text{опт}} = 1,9-3,1$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 340$  нм;  $\varepsilon = 3000$ ) и ниобия ( $\text{pH}_{\text{опт}} = 1,9-2,2$ ;  $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм;  $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^4$ ). Количественное извлечение окрашенных в красный цвет комплексов железа (III) наблюдается при pH от 2 до 6, а желтых комплексов титана (IV) ( $\lambda_{\text{max}} = 410$  нм,  $\varepsilon = 7,5 \cdot 10^3$ ) – при pH 3-7,5. Максимальное извлечение индия составляет 93%. При pH от 4 до 8 в нижнюю фазу количественно извлекается скандий. Максимальное извлечение РЗЭ сдвинуто в область более высоких значений pH. Для изученных редкоземельных элементов – La, Sm, Tb, Dy и Er существует корреляция между  $\text{pH}_{50}$  и радиусом иона ( $r$ ). Методом наименьших квадратов получена прямолинейная зависимость:

$$\text{pH}_{50} = 106 \cdot r - 2,17 \quad (R = 0,972).$$

В системе с ТХУК повышается избирательность выделения ионов металлов. Особенно эффективна в этом отношении четверная система с серной кислотой, так как сульфатные комплексы производными пиразолона не экстрагируются и переход ионов металлов в нижнюю фазу возможен только в виде разнолигандных комплексов. Так, извлечение Hg (II) составляет 93%, при этом частично экстрагируются In, Tl (III), Sc, Zr, Sn (II), Bi (III), Mo (VI), Fe (III), а ионы таких металлов, как Cu, Be, Mg, Zn, Al, Ga, Y, La, V (IV), Cr (III), Mn (II), Co, Ni вообще не извлекаются. При двукратной экстракции степень извлечения Hg (II) достигает 98%. В оптимальных условиях распределения ртути (2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) разработан способ ее экстракционно-комплексометрического определения. Определению 40 мг ртути не мешают большие количества (1-2 г) сульфатов или нитратов In, Zr, Bi, Fe (II), Cu (II), Be, Mg, Zn, Cd, Al, Ga, V (IV), Cr (III), Mn (II), Co, Ni.

Избирательное извлечение галлия в системе вода – Ант – ТХУК – 6-7 М HCl позволило разработать экстракционно-комплексометрический способ



его определения. После двукратной экстракции извлечение галлия достигает 98-99%. Определению 14 мг галлия не мешают большие количества солей Mg, Ca, Sr, Sc, Y, La, V, Cr, Ni и др.

Изучено распределение в системе вода – Ант – НСК  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов некоторых металлов. При отсутствии неорганической кислоты в нижнюю фазу количественно извлекаются скандий, железо (III) и уран (VI). Введение серной кислоты приводит к резкому падению экстракции элементов вследствие протонирования реагента и разрушения катионных комплексов металлов. Ионы металлов, образующие хлоридные ацидокомплексы (галлий, железо (III)), имеют второй максимум извлечения из растворов HCl. Весьма устойчивый тетрахлороталлат образуется даже при малых концентрациях хлорид-ионов, поэтому количественное извлечение таллия (III) наблюдается в интервале 0,1-3,0 М HCl. Избирательность выделения таллия (III) можно повысить при извлечении его в присутствии малых количеств хлорид-ионов из сернокислых растворов. Максимальная избирательность экстракции таллия (III) достигается при использовании 1,5-2,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии 0,05-0,2 М хлорид-ионов. Экстракционно-комплексометрическому определению таллия (III) не мешают 5-кратные мольные избытки меди (II), скандия, тория, лантана, 2-кратные избытки железа (III), цинка, кадмия, индия, галлия. Ионы металлов подгруппы кальция образуют осадки и при более чем однократном мольном избытке мешают определению таллия (III).

Высокая степень извлечения из сернокислых растворов в системе вода – Ант – ССК наблюдается только для железа (III) – 84%. Введение дополнительных анионов-комплексобразователей, например, хлоридов, повышает экстракцию железа (III) до 97%, цинка и кадмия до 82 и 89%, соответственно. Из тиоцианатных растворов эффективно экстрагируются Cd, Co, Cu, Fe. Эффективное извлечение ртути (II), скандия, олова (II, IV) в расслаивающейся системе с Ант и ССК позволило предложить методики их количественного определения соответственно с дитизоном, ксиленоловым оранжевым и морином. Эта система нашла практическое применение при фотометрическом,

вольтамперометрическом, атомно-абсорбционном определении ртути, селена, меди, свинца, кадмия, цинка, нитрит-ионов, фенолов в объектах окружающей среды (почвы, растения, водные экосистемы).

### Системы с диантипирилалканами.

Введение в водные растворы таких органических кислот, как МХУК, ТХУК, НСК диантипирилметана или его алкильного гомолога приводит к расслаиванию на две жидкие фазы. Вид диаграмм растворимости систем вода – диантипирилалкан – органическая кислота аналогичен. Область расслаивания граничит с областью ненасыщенных растворов и областью моноэктического равновесия двух жидких фаз и кристаллов химического соединения.

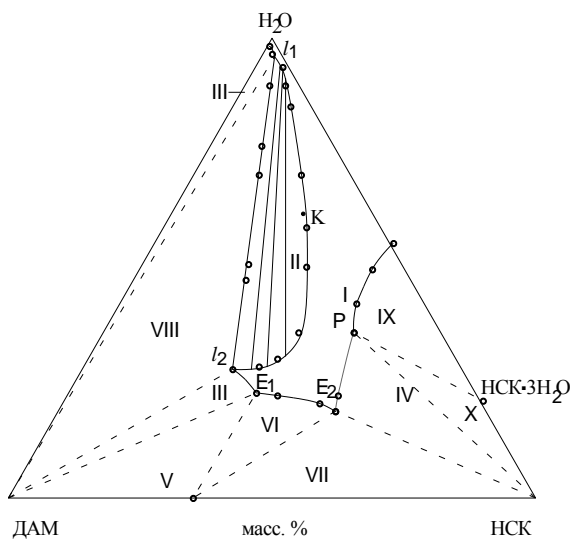


Рис. 73. Изотерма растворимости тройной системы вода – ДАМ – НСК при 295К (I–VIII см. текст)

В качестве примера на рис. 73 представлена фазовая диаграмма системы вода – ДАМ – НСК. На концентрационном треугольнике имеется развитая область двухфазного жидкого равновесия (II), занимающая 11,3% от общей площади, окруженная полем ненасыщенных растворов (I) (17,4% площади) и областью трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов ДАМ (VIII).

Ввиду особенностей системы нижнюю часть фазовой диаграммы с высоким содержанием твердых компонентов подробно исследовать не удалось, поэтому линии, разграничивающие поля кристаллизации проведены условно. Можно предположить наличие двух полей кристаллизации ДАМ (III); кри-

сталлизации НСК (IV) и ее кристаллогидрата (IX); кристаллизации химического соединения – ДАМ·НСК (VI); трехфазного равновесия кристаллов ДАМ, химического соединения и раствора состава  $E_1$  (V); кристаллов НСК, химического соединения и раствора состава  $E_2$  (VII); кристаллизации НСК, ее кристаллогидрата и раствора Р (X).

Ноды расходятся в сторону двойной системы ДАМ – НСК, что подтверждает образование химического соединения между основанием и кислотой. Химическое соединение выделено препаративно, представляет собой порошкообразное вещество слегка розоватого цвета, без запаха (т. пл. 488 К, растворимость при 293 К равна 0,262 г / 100 мл  $H_2O$ ). Критическая точка области жидкого двухфазного равновесия обращена к стороне вода – НСК. Ее состав, мас. %: ДАМ – 13,5; НСК – 25,0; вода – 61,5.

Введение в систему HCl приводит к существенному изменению положения полей по сравнению с диаграммой тройной системы. С увеличением концентрации HCl до 1 М происходит значительное расширение площади области жидкого двухфазного равновесия до 27,5%, исчезает область трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов ДАМ. Область гомогенных растворов смещается в сторону грани ДАМ – вода и полностью окружает область существования двух жидких фаз. Дальнейшее увеличение концентрации HCl приводит к уменьшению площади области жидкого двухфазного равновесия до 23,8% (2 М HCl), 21,1% (4 М HCl) и 17,5% (6 М HCl). На диаграммах растворимости двух последних сечений появляется область трехфазного равновесия двух жидких фаз и кристаллов НСК.

Оптимальными количествами компонентов, обеспечивающими расслаивание и объем нижней фазы (1,6 мл), достаточный для практических целей, являются 0,002 моль ДАМ и 0,003 моль НСК при общем объеме 20 мл. Данные по изучению распределения ряда ионов металлов в системе вода – ДАМ – НСК –  $H_2SO_4$  представлены на рис. 74. При отсутствии неорганической кислоты наблюдается количественная экстракция скандия, железа (III), циркония, гафния, тория, висмута, индия, молибдена (VI), урана (VI). Сте-

пень извлечения лантана составляет 85%, иттрия – 65%, церия (IV) – 52%, ванадия (IV) – 47%, никеля – 46%, марганца (II) – 30%, галлия – 40%, цинка – 25%, меди (II) – 20%, кадмия – 19%, кальция – 26%, серебра – 12%. Введение серной кислоты подавляет экстракцию большинства ионов металлов, однако количественное извлечение циркония, гафния, скандия наблюдается вплоть до 1,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в системе.

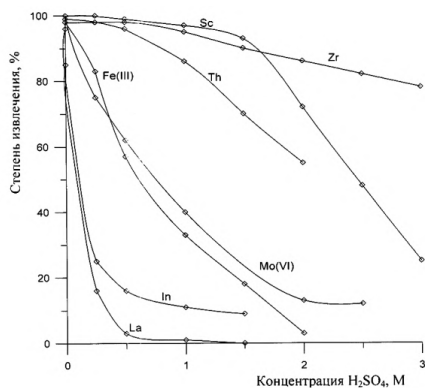


Рис. 74. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – ДАМ – НСК –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n_{\text{ДАМ}} = 0,002$  моль;  $n_{\text{НСК}} = 0,003$  моль;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

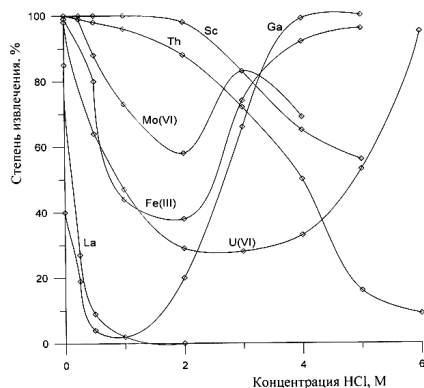


Рис. 75. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – ДАМ – НСК –  $\text{HCl}$  ( $n_{\text{ДАМ}} = 0,002$  моль;  $n_{\text{НСК}} = 0,003$  моль;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Разработана методика экстракционно-комплексометрического определения скандия, основанная на его извлечении из среды 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим обратным титрованием раствора экстракта в аммиачном буферном растворе сульфатом цинка с эриохромовым черным ЕТ-00. Определению скандия не мешают 12-кратные мольные избытки галлия; 9-кратные – магния; 8-кратные – цинка, лантана; 6-кратные – хрома (III); 5-кратные – кадмия; 4-кратные – марганца (II), никеля, меди (II). Большие количества железа (III) мешают определению, при малых количествах (до 15 мг) его предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Влияние концентрации  $\text{HCl}$  на экстракцию ионов металлов представлено на рис. 75. Количественное извлечение изученных ионов металлов из слабокислых растворов можно объяснить образованием катионных комплексов с ДАМ. При повышении кислотности они разрушаются из-за протониро-

вания реагента, что приводит к уменьшению экстракции таких ионов металлов, как индий, лантан, скандий, цирконий, гафний, торий. Для ионов металлов, образующих хлоридные ацидокомплексы (галлий, железо (III), уран (VI), медь (I)), наблюдается второй максимум извлечения. Распределение меди (I) имеет максимум при концентрации 0,5 М HCl.

Разработана методика экстракционно-фотометрического определения железа (III) в сплавах, основанная на его количественном извлечении из 4-5 М HCl. При соотношении ДАМ : HСК = 1:(1-1,5) нижняя фаза является довольно вязкой жидкостью, поэтому экстракт перед фотометрированием (1-5 см; 450 нм) разбавляют ацетоном. Определению 27,0 мкг железа (III) не мешают 200-кратные мольные избытки Ni, Mn (II), Cd, Co (II), Ca, Mg, Hf, Zr, Zn, Sc, La, In, Ga, Hg (II). Методика апробирована при анализе стандартных образцов никелевого сплава и силумина.

При изменении мольного соотношения ДАМ : HСК до 1:4 в присутствии 0,5-3,0 М неорганических кислот получается прозрачный и подвижный экстракт, что позволяет его непосредственно фотометрировать. Кроме этого исключается необходимость работы с навесками ДАМ, так как можно использовать его 0,2 М раствор в 0,8 М HСК.

При соотношении ДАМ : HСК = 1:4 изучено распределение титана (IV) в расслаивающейся системе вода – ДАМ – HСК. Оптимальными условиями извлечения титана (IV) являются: 0,002 моль ДАМ, 0,008 моль HСК, 0,002 моль SnCl<sub>2</sub> в общем объеме 20 мл, в среде 1,0-2,5 М HCl. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса титана в присутствии олова (II) равен 13250 при 400 нм. Изучение устойчивости комплекса во времени показало, что окраска развивается быстро и остается стабильной в течение 3 ч. Закон Бера соблюдается в интервале 1-15 мкг титана. Определению 15 мкг титана в этих условиях не мешают 600-кратные мольные избытки La, Sc, Co, Ni, Zn, Cd, Mn (II), Ga, In, Pb, Ca, Mg, 300-кратные избытки Cr (III), Hg (II). Методика апробирована на стандартных образцах легированной стали 09X16H4Б и сплава на никелевой основе ХН78Т.

На примере макроколичеств ионов Zn, Cd, Fe (III) и Co (II) изучено межфазное распределение в системе вода – ДАМ – НСК –  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Количественно экстрагируются железо (III), кобальт (II), цинк. Степень извлечения кадмия достигает 82%. В оптимальных условиях извлечения кобальта (0,2 М  $\text{SCN}^-$ , 1 М HCl) экстрагируется окрашенный в синий цвет ионный ассоциат  $(\text{LH})_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 615$  нм,  $\epsilon = 2,9 \cdot 10^3$ ). Железо (III) в этих же условиях извлекается в виде ионного ассоциата  $(\text{LH})_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$  ( $\lambda_{\text{max}} = 485$  нм,  $\epsilon = 1,5 \cdot 10^4$ ). Возможно одновременное определение железа и кобальта в интервале их соотношений 1:4-50 при 485 нм (железо) и 615 нм (кобальт). При большем содержании железа (III) необходимо предварительное восстановление его аскорбиновой кислотой. В случае кобальта градуировочный график линеен в интервале 20-150 мкг, железа (III) – 10-100 мкг. Большинство элементов не мешает определению. На определение кобальта (II) максимально влияют более чем 0,5-кратные мольные избытки железа (III) и меди (II), образующие в системе ярко окрашенные соединения вишнево-красного цвета, но в присутствии аскорбиновой кислоты они восстанавливаются. Правильность методики подтверждена анализом стандартного образца никель-916.

Аналогичные результаты получены при использовании системы вода – диантипирилбутан (ДАБ) – НСК. По сравнению с системой, содержащей ДАМ, система на основе ДАБ более эффективна при экстракции ацидокомплексов металлов. Из иодидных растворов извлекается 97% кадмия, в случае цинка и кобальта выпадают осадки. Из 0,1 М тиоцианатных растворов количественно извлекаются Co, Mo (VI), Zn, Fe (III) и Cu (II).

В зависимости от механизма экстракции длина углеводородного радикала в молекуле диантипирилалкана различно влияет на экстракционную способность реагентов. Лучшим реагентом для извлечения ионов металлов по координационному механизму является ДАМ, не содержащий алкильных заместителей. В то же время на экстракцию ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму увеличение длины углеводородной цепи у метиленового атома углерода влияет положительно. При замене ДАМ на ДАГ

следовало ожидать более эффективного извлечения ионов металлов по анионообменному механизму.

При отсутствии неорганической кислоты в нижнюю фазу извлекаются (в %) Sc – 98, Mo (VI) – 91, Fe (III) – 80, Th – 73, Co – 67, Hg (II) – 52, Mn (II) – 39, Zn – 25, Ga – 22, Ti (IV) – 21, In – 19, Cu (I) – 1,5. Серная кислота подавляет экстракцию.

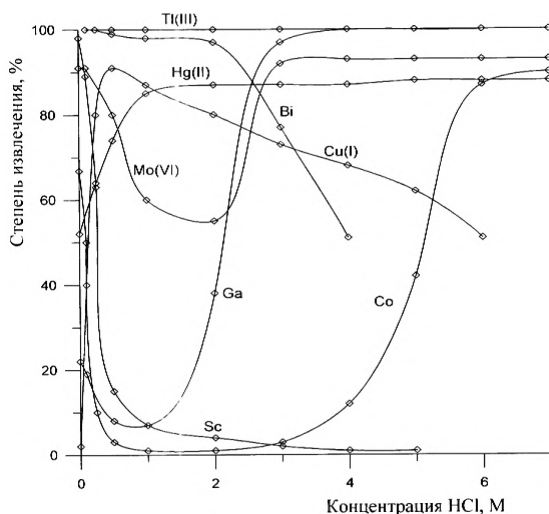


Рис. 76. Распределение  $2 \cdot 10^{-4}$  моль ионов металлов в системе вода – ДАГ – НСК – HCl ( $n_{\text{ДАГ}} = 0,002$  моль;  $n_{\text{НСК}} = 0,003$  моль;  $V_{\text{общ}} = 20$  мл)

Влияние HCl на степень извлечения некоторых ионов металлов представлено на рис. 76. Извлечение в отсутствие неорганических кислот можно объяснить образованием катионных комплексов с ДАГ, которые при повышении кислотности разрушаются из-за протонирования реагента, что приводит к резкому уменьшению экстракции. Ионы ме-

таллов, образующие хлоридные ацидокомплексы, имеют второй максимум извлечения. Весьма устойчивый тетрахлороталлат образуется при малых концентрациях хлорид-ионов, таллий (III) количественно извлекается в широком интервале концентраций HCl вплоть до 8 М. Для повышения избирательности выделения таллия (III) предложено его экстрагировать в условиях дефицита хлорид-ионов и высокой кислотности по  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Область достаточного селективного извлечения TI (III) в системе вода – ДАГ – НСК – 2,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  находится в интервале от 0,05 до 0,2 М по HCl. В этих условиях не извлекаются Fe (III), Ga, Zn, Sc, PЗЭ, Cu (II), извлечение молибдена (VI) не превышает 16%, урана (VI) – 3%.

### **Системы вода – диантипирилалкан – бензойные кислоты.**

В системах с бензойными кислотами образовавшаяся органическая фаза при комнатной температуре представляет собой компактную твердую массу, легко отделяемую от водной фазы простым сливанием. Технически экстракция возможна только при предварительном нагревании системы до температуры выше 50°C, т. е. фактически имеет место экстракция расплавом. Устойчивое расслаивание появляется при добавлении неорганических кислот.

В системах вода – ДАБ (или ДАГ) – бензойная кислота (**БК**) из кислых хлоридных растворов количественно извлекаются ионы  $Tl$  (III),  $Fe$  (III),  $Ga$ ,  $Cd$ ,  $Hg$  (II),  $Cu$  (I),  $Sn$  (II) и (IV). Разработана методика экстракционно-фотометрического определения олова (II) в системе вода – ДАГ – БК –  $HCl$ .

Изучена экстракция ионов  $Cd$ ,  $Co$ ,  $Hg$  (II) и  $Zn$  из тиоцианатных растворов в системах, содержащих диантипирилалканы и БК. В этих системах количественно извлекается кобальт (II).

Помимо систем с бензойной кислотой имеются сведения по экстракции ионов ряда металлов из хлоридных растворов с помощью о-бромбензойной (о-ББК) и дихлорбензойной кислот (ДХБК). Расслаивание на две жидкие фазы в этих системах наблюдается только при повышенных температурах (более 80°C) в широком интервале концентраций неорганических кислот (0,01–3,0 М). В системе с о-ББК и ДАМ область расслаивания отсутствует. Если в качестве реагента использовать диантипирилэтан (ДАЭ), то микрофаза при охлаждении кристаллизуется, а в случае ДАБ и диантипирилизопентана (ДАИП) фаза остается подвижной и прозрачной более суток. Из растворов  $HCl$  в системе с о-ББК наблюдается извлечение молибдена (VI). В системе с ДХБК экстракция цинка достигает 97%, кадмия – 96%, ртути – 92–94%.

Исследована взаимная растворимость в четырехкомпонентных системах вода – ДАМ (ДАГ) – салициловая кислота –  $HCl$  при 25 и 50°C. В случае ДАМ устойчивое расслаивание появляется при добавлении от 3,0 до 4,9 масс.%  $HCl$ . При замене ДАМ на ДАГ обнаружена широкая область рас-



слаивания в разрезе ДАГ – СК – 5 масс.% раствор HCl. Исследована способность и других гомологов ДАМ (ДАБ, диантипирилпентана (ДАП), ДАИП, диантипирилдекана (ДАД)) расслаивать водные растворы смесей салициловой и хлороводородной кислот при нагревании до 80°C. Из хлоридных растворов количественно экстрагируются Fe (III), Ga (III), Tl (III), Cu (I), Sn (II) и (IV). Экстракция элементов в виде хлоридных ацидокомплексов протекает по анионообменному механизму.

Имеются сведения по экстракции марганца (II) в системах вода – диантипирилалкан – СК – HCl. Показано, что максимальную экстракцию марганца (58%) обеспечивают ДАП, ДАГ и ДАД в условиях 6-7 М HCl; ДАМ и ДАБ неэффективны. Степень извлечения марганца (II) повышается при введении высаливателей. Так, 2,0 и 0,75 М концентрации хлоридов кальция и магния обеспечивают количественное извлечение марганца.

Обобщая информацию об экстракционных системах с производными пиразолона, следует подчеркнуть, что благодаря хорошей растворимости Ант в воде экстракт способен растворяться в водных растворах. Это свойство экстракта значительно упрощает определение ионов металлов в некоторых гибридных методах анализа, например, экстракционно-титриметрических. Кроме того, все реактивы используются в виде водных растворов. Неудобство работы с навесками диантипирилалканов можно устранить, используя гомогенный водный раствор реагента и НСК при мольном соотношении НСК : реагент > 2:1.

Для расслаивания водных растворов, кроме производных пиразолона, в качестве основания использован дифенилгуанидин при изучении системы вода – дифенилгуанидин – трихлоруксусная кислота – минеральная кислота, в которой количественно экстрагируется комплекс тория (IV) с арсеназо III.

Что касается вопросов безопасности при работе с производными пиразолона, то при исследовании на белых мышах их острой токсичности получены следующие средние значения ЛД<sub>50</sub>, мг/кг: 720 (антипирин); 230 (фенилбутазон); 249 (амидопирин); 250 (1-фенил-3-метилпиразолон); 2500 (дианти-

пирилметан); 800 (диантипирилэтан); 1500 (диантипирилбутан); >4000 (диантипирилизопентан); >4000 (фенилдиантипирилметан). Эти данные свидетельствуют об умеренной или малой токсичности большинства производных пиразолона. Бесспорным свидетельством низкой токсичности производных пиразолона служит применение некоторых из них в медицине в качестве лекарственных средств (антипирин, 4-иодантипирин, амидопирин, анальгин, бутадиион).

В отличие от малотоксичных производных пиразолона использованные твердые органические кислоты таковыми не являются, что делает актуальным поиск более безопасных соединений для расслаивания водных растворов. Замена монохлоруксусной, трихлоруксусной кислот, нафталин-2-сульфокислоты сульфосалициловой кислотой решает проблему токсичности органических кислот, при этом процесс экстракции становится безопасным и экологичным.

Изучены условия расслаивания в системе вода – антипирин – сульфосалициловая кислота и эффективность указанной системы для экстракции элементов. Объем органической фазы расслаивающихся систем определяется количеством твердых компонентов и мольным соотношением между ними, поэтому для нахождения оптимального мольного соотношения антипирин : сульфосалициловая кислота изучена изомолярная серия при их постоянном суммарном количестве  $2 \cdot 10^{-2}$  моль, значительном избытке воды ( $\approx 1,0$  моль) при суммарном объеме системы 20,0 мл. Отвечающие указанным тройным смесям фигуративные точки находятся на сечении, проведенном со стороны вода – антипирин на сторону вода – сульфосалициловая кислота при практически постоянном содержании воды, которое пересекает несколько полей фазовых равновесий. Так, при объемных соотношениях между 2 М растворами Ант и ССК, равными 1:9 или 2:8, образуется гомогенный раствор; при соотношениях 3:7 и 4:6 выделяются кристаллы; при соотношениях от 5:5 до 6,5:3,5 наблюдается трехфазное монотектическое равновесие кристаллов и двух жидкостей; при соотношениях от 6,6:3,4 до 7,5:2,5 имеет место рассло-

ние; при большем содержании Ант в смеси с ССК снова образуется гомогенный раствор. Следовательно, при значительном содержании воды в исходных тройных смесях область двухфазного жидкого равновесия существует в интервале мольных соотношений Ант : ССК от 2:1 до 3:1 и находится внутри треугольника состава. Отличие системы с сульфосалициловой кислотой от ранее изученных заключается в изменении мольного соотношения антипирин : кислота, обеспечивающего максимальный объем органической фазы. Если в системах с моноклоруксусной и трихлоруксусной кислотами необходим четырехкратный избыток кислоты по сравнению с антипирином (антипирин : кислота = 1:4), то в системах с нафталин-2-сульфо кислотой используют стехиометрическое количество, 1,5-кратный или 4-кратный избыток кислоты (производное пиразолона : нафталин-2-сульфо кислота = 1:1 (1,5 – 4,0), а в системе с сульфосалициловой кислотой необходим, наоборот, избыток уже антипирина (антипирин : сульфосалициловая кислота = 2:1). Скорее всего, это связано с основностью кислот; ранее использовали одноосновные кислоты в отличие от многоосновной сульфосалициловой кислоты. Предположительно, в системе образуются две соли антипирина с сульфосалициловой кислотой с соотношением компонентов 1:1 и 2:1. Хотя кислота трехосновная, малая константа диссоциации по третьей ступени препятствует присоединению третьей молекулы антипирина. Образованию соли с соотношением Ант : ССК = 1:1 соответствует поле кристаллизации, а соли с соотношением Ант : ССК = 2:1 – область расслаивания. Таким образом, стабильное расслоение обеспечивает мольное соотношение Ант : ССК = 2:1 с выделением органической фазы, объемом  $\approx 2,6$  мл, вполне достаточным для практических целей. Введение кислот и щелочей уменьшает объем органической фазы или вызывает выделение кристаллов. Измерения pH равновесной водной фазы свидетельствуют о значительной буферной емкости системы. Действительно, pH равновесной водной фазы тройной системы с расслоением равен 1,66. Введение 2,0 мл 1,0 М раствора серной кислоты уменьшает pH до значения 1,34, а

2,0 мл 1,0 М раствора гидроксида натрия увеличивает рН до значения 1,91, при этом объем органической фазы сокращается до  $\approx 2,0$  мл (табл. 56).

Таблица 56. Влияние серной кислоты и гидроксида натрия на значение рН равновесной водной фазы расслаивающейся системы; 6,7 мл 2 М раствора Ант, 3,3 мл 2 М раствора ССК, общий объем системы 20,0 мл

Объем 1 М раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	Объем орг. ф., мл	рН водн. ф.	Объем 1 М раствора NaOH, мл	Объем орг. ф., мл	рН водн. ф.
0,00	2,6	1,66	0,00	2,6	1,66
0,25	2,5	1,60	0,25	2,5	1,68
0,50	2,4	1,55	0,50	2,5	1,70
0,75	2,3	1,49	0,75	2,4	1,73
1,00	2,3	1,44	1,00	2,3	1,77
1,25	2,2	1,41	1,25	2,3	1,81
1,50	2,1	1,39	1,50	2,1	1,85
2,00	1,8	1,34	2,00	2,0	1,91

Следует отметить различие в воздействии на систему сильных и слабых кислот. При увеличении содержания в системе серной или азотной кислоты к двум жидким фазам добавляется третья – кристаллическая. В случае с уксусной кислотой кристаллы не выделяются, а увеличивается взаимная растворимость жидких фаз вплоть до гомогенизации. Наряду с уксусной кислотой солюбилизатором оказался и гидроксид натрия. Особенности фазовых переходов при введении кислот, щелочей легко объяснимы возникновением новых кислотно-основных равновесий. Азотная кислота разрушает сульфосалицилат антипириния с образованием менее растворимого, выделяющегося в осадок нитрата антипириния. Слабая уксусная кислота такого действия оказать не может, но она изменяет диэлектрическую проницаемость среды, что приводит к гомогенизации системы. Щелочь, как и минеральные кислоты, разрушает находящийся в органической фазе сульфосалицилат антипириния. При этом, в отличие от действия минеральных кислот, образуются хорошо растворимые соединения: сульфосалицилат натрия и антипирин.

Тестирование тройной расслаивающейся системы на способность к экстракции элементов проведено на примере распределения  $2 \cdot 10^{-4}$  моль

$\text{CdSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ . Указанные элементы экстрагируются менее чем на 10%, чего нельзя сказать о железе (III), степень извлечения которого составляет 84%. Полнота извлечения железа (III) определяется кислотностью равновесной водной фазы, т. к. регулирование её добавлением серной кислоты или щелочи показало, что интервал pH максимума извлечения весьма узок. Для поддержания оптимальных условий экстракции железа (III) со степенью извлечения 82-85% допустимо введение до 0,3 мл 1,0 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или до 1,0 мл 1,0 М раствора  $\text{NaOH}$ . Механизм экстракции ионов металлов в расслаивающихся системах трактуют как образование катионного комплекса элемента с производными пиразолона, заряд которого нейтрализует анион органической кислоты, т. е. как замещение иона водорода в гидрато-сolvатах солей антипирина (диантипирилметана) с органическими кислотами ионом металла. Среди тестируемых ионов металлов катион железа (III) наиболее жесткий, следовательно, образует с антипирином, как жестким лигандом, более устойчивые комплексы, что объясняет повышенное по сравнению с ионами других металлов извлечение железа (III). Обеспечить экстракцию мягких катионов можно введением анионных лигандов, типа галогенидов. Такой прием использовался для расширения перечня извлекаемых ионов металлов, например, кобальта из тиоцианатных растворов. В этом случае ион металла сначала превращается в водной фазе в ацидокомплекс, образующий ионную пару с находящейся в органической фазе протонированной катионной формой антипирина. Ввиду малой растворимости ионного ассоциата в водном растворе последний переходит в органическую фазу.

Изучено влияние электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{KI}$ ) на взаимную растворимость жидких фаз при постоянном мольном соотношении антипирин : сульфосалициловая кислота = 2:1 (3,3 мл 2 М раствора Ант и 1,7 мл 2 М раствора ССК), различном содержании электролита и общем объеме системы 10,0 мл. Как видно из табл. 57, хлорид и сульфат натрия проявляют свойства высаливателей, т. е. уменьшают растворимость органической фазы,

что равнозначно увеличению ее объема. Нитрат аммония действует как гомогенизатор. В случаях с тиоцианатом и иодидом калия выделяются осадки, скорее всего, из-за образования малорастворимых соединений тиоцианат- и иодид-ионов с антипирином.

Таблица 57. Влияние электролитов на расслоение в системе вода – антипирин – сульфосалициловая кислота – электролит

Объем раствора соли, мл	Объем орг. ф., мл	Объем раствора соли, мл	Объем орг. ф., мл
5,0 М раствор NaCl		4,0 М раствор NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	
1,0	1,2	1,0	1,1
2,0	1,4	2,0	0,0
3,0	1,8	3,0	0,0
4,0	2,0	5,0 М раствор KSCN	
5,0	2,1		
2,0 М раствор Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		1,0	*
1,0	1,5	5,0 М раствор KI	
2,0	1,7	1,0	1,1
3,0	1,8	2,0	1,2
4,0	2,0	3,0	~1,6*
5,0	1,9	4,0	~1,0*

\*- выпадение осадка

Таблица 58. Влияние концентрации хлорида натрия на степень извлечения  $1 \cdot 10^{-4}$  моль элементов (3,3 мл 2,0 М раствора Ант, 1,7 мл 2,0 М раствора ССК, общий объем расслаивающейся системы – 10,0 мл)

Концентрация NaCl, М, в объеме 10,0 мл	Степень извлечения элемента, % (n=3)		
	Cd (II)	Fe (III)	Zn (II)
0,0	2	84	0,7
0,5	17	90	14
1,0	53	93	46
1,5	71	96	71
2,0	89	97	82

Сохранение двух жидких фаз и возможность образования ацидокомплексов элементов в присутствии NaCl, KI, KSCN послужили основанием для изучения влияния анионного фона водного раствора на экстракцию элементов. Из табл. 58 видно, что из хлоридных растворов по-прежнему извле-

кается железо (III), но уже в виде другого комплекса, о чем свидетельствует изменение спектральных характеристик экстракта.

К хорошо экстрагирующимся ионам железа (97%) добавляются ионы цинка (82%) и кадмия (89%). Степень извлечения элементов пропорциональна концентрации хлорид-ионов в системе, что указывает на переход элементов в органическую фазу в виде хлоридных комплексов. На примере кадмия (II) показано, что в присутствии анионных лигандов экстрагирующейся формой элемента становится его устойчивый ацидокомплекс. У кадмия (II) более устойчив иодидный ацидокомплекс ( $pK_{CdI_4^{2-}} = 6,10$ ) по сравнению с хлоридным ( $pK_{CdCl_4^{2-}} = 2,9$ ), поэтому эффективность его экстракции значительно увеличивается при замене NaCl на KI. При  $C_{NaCl}$  2 М  $R_{Cd}$  89% и возрастает до 98% уже при  $C_{KI}$  0,5 М.

Тиоцианат-ион из-за наличия двух донорных атомов координируется с ионами многих металлов, поэтому в четверной расслаивающейся системе наблюдается эффективная экстракция максимального числа элементов (Cd, Co, Cu, Fe) (табл. 59).

Таблица 59. Экстракция  $1 \cdot 10^{-4}$  моль элементов в четверной системе вода – Ант – ССК – тиоцианат калия (общий объем системы – 10 мл)

Количество ммоль	KSCN,	Степень извлечения, % (n=3)					
		Cd (II)	Co (II)	Cu (II)	Fe (III)	Mn (II)	Ni (II)
0,0		2	2	8	84	3	1
0,5		10	40	94	89	6	38
1,0		32	68	97	92	9	40
1,5		53	90	>99	*	9	41
2,0		67	96			9	42
2,5		84	97				
3,0		90	99				

\*- выпадение осадка

Полученные результаты позволяют заключить, что в расслаивающихся системах с анионными лигандами способность элемента к экстракции коррелирует с устойчивостью его ацидокомплексов.

Эффективность расслаивающейся системы с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции обеспечила ее широкое практическое применение при анализе ртути, селена, меди, свинца, кадмия, цинка, нитрит-ионов, фенолов в объектах окружающей среды (почвы, растения, водные экосистемы). На стадии пробоподготовки указанные соединения извлекаются в органическую фазу расслаивающейся системы и затем определяются в экстракте методами фотометрии, вольтамперометрии или атомно-абсорбционного анализа. Добавление в эту систему тиоцианата калия приводит к экстракции меди, свинца, кадмия и цинка с последующим определением методом инверсионной вольтамперометрии. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения ионов олова с использованием указанной системы.

Синтезированы и их серосодержащие аналоги – тиопиразолонаты, в частности, тиопирин, дитиопирилметан, также обладающие способностью к расслоению водных растворов органических кислот. Методом физико-химического анализа изучена растворимость в тройных (вода – тиопирин – трихлоруксусная ( $\alpha$ -бромфенилуксусная) кислота; вода – дитиопирилметан – трихлоруксусная кислота) и четверных (вода – тиопирин – трихлоруксусная и серная кислоты; вода – тиопирин (дитиопирилметан) – трихлоруксусная и ортофосфорная кислоты) системах. Замена Ант на ТП привела к увеличению площади области расслаивания. Кроме того, уменьшилась вязкость нижней фазы, что привело к более быстрому разделению фаз. Замена жесткого атома кислорода в молекуле Ант легко поляризуемым атомом серы в молекуле тиопирина привела к изменению перечня извлекающихся ионов металлов. Из 0-0,5 М растворов  $H_2SO_4$  количественно экстрагируются цинк и ртуть (II), из 0-4,0 М – кадмий. Разработаны методики экстракционно-фотометрического определения осмия (VIII) с ТП и висмута с дитиопирилметаном.

О практических аспектах применения расслаивающихся систем с пиразолонатами в аналитической химии дают наглядное представление данные табл. 60.



Таблица 60. Методики комбинированного определения элементов с использованием расслаивающихся систем

Определяемый катион	Условия извлечения	Метод (условия определения)*
<b>Система H<sub>2</sub>O – Ант – ПК</b>		
V (V) 15мкг	pH 3,5-5,5	ЭФ ( $\lambda_{\max}$ =650 нм; $\varepsilon_{670}$ = $1,4 \cdot 10^4$ )
Ti 8-60 мкг	pH 2,4-2,8	ЭФ ( $\lambda_{\max}$ =410 нм; $\varepsilon_{410}$ = $7,5 \cdot 10^3$ )
<b>Система H<sub>2</sub>O – Ант – МХУК</b>		
Fe (III) 3-40 мкг	pH 2-3	ЭФ ( $\lambda_{\max}$ =425 нм; $\varepsilon_{425}$ = $9,5 \cdot 10^3$ )
Cr (III) 0,5-4 мг	pH 2,5 (нагревание 10 мин. при 363K)	ЭФ
Th 1-10 мкг	pH 2-3	ЭФ с арсеназо III ( $\lambda_{\max}$ =665 нм)
Zr 0,5-5 мкг	pH 2-3	ЭФ с 2-(3,5-дибром-2-пиридил-азо)-5-диэтиламинофенолом ( $\lambda_{\max}$ =610 нм)
Hg (II) 2-25 мкг	pH 2-3	ЭФ с дитизоном
Ti 1-10 мкг	pH 2-3	ЭФ с тиоцианат-ионами
Sc 4,5 мг	pH 2	ЭК с ксиленоловым оранжевым
Co 124 мкг	pH 1,5-2	ЭФ с SCN <sup>-</sup> ( $\lambda_{\max}$ = 625 нм, $\varepsilon$ = $1,9 \cdot 10^3$ )
<b>Система H<sub>2</sub>O – Ант – ТХУК</b>		
Hg (II) 40 мг	2 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ЭК обратное титрование с эриохромом черным Т
Ga 14 мг	6-7 М HCl	ЭК
<b>Система H<sub>2</sub>O – Ант – ССК</b>		
Hg (II) в водах, почвах, растениях, дон- ных отложениях	0,1 М HCl	ЭАА, метод холодного пара
Se (IV) в водах, почвах, растениях, дон- ных отложениях	0,1 М HCl	ЭАА, гидридный метод
Cd(II), Cu (II), Pb (II), Zn (II) в природных водах	pH~1,5 0,1 М KSCN	ЭВА
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> в соленых водах	pH~1,5	ЭФ
Фенол, в природ-	pH~1,5	ЭФ

Определяемый катион	Условия извлечения	Метод (условия определения)*
ных водах		
<b>Система H<sub>2</sub>O – Ант – НСК</b>		
U (VI) 80-800 мкг	pH 2,8-3,0	ЭФ ( $\lambda = 355$ нм)
Tl (III) 40 мг	1,5-2,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 0,1-0,2 М NH <sub>4</sub> Cl	ЭК
<b>Система H<sub>2</sub>O – ДАМ – ТХУК</b>		
Ti в сталях	2-4 М HCl	ЭФ
<b>Система H<sub>2</sub>O – ДАМ – НСК</b>		
Fe (III) 2-40 мкг	pH 1-2	ЭФ ( $\lambda = 450$ нм)
Ti (IV) 1-15 мкг	0,002 моль SnCl <sub>2</sub>	ЭФ ( $\lambda = 400$ нм; $\varepsilon = 1,3 \cdot 10^3$ )
<b>Система H<sub>2</sub>O – ДАА – БК</b>		
Tl (III) 20-60 мг	1,5-2,0 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C <sub>Cl</sub> <sup>-</sup> =0,05-0,15 М	ЭК с эриохромом черным Т
Sn (II) 20,0-100,0 мкг	pH $\approx 2$ 0,5 М HCl	ЭФ с ПКФ ( $\lambda = 590$ нм)
Co (II) 20-230 мкг	pH 1-2 C <sub>SCN</sub> <sup>-</sup> =0,25 М	ЭФ ( $\lambda = 625$ нм; $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^3$ )
Fe (III) 10-90 мкг	pH 1-2 C <sub>SCN</sub> <sup>-</sup> =0,25 М	ЭФ ( $\lambda_{\text{max}} = 480$ нм; $\varepsilon = 8,3 \cdot 10^3$ )
Mo 10-60 мкг	0,1-0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C <sub>SCN</sub> <sup>-</sup> =0,25 М	ЭФ ( $\lambda_{\text{max}} = 465$ нм; $\varepsilon = 2,2 \cdot 10^4$ )
Sn (II) 50-300 мкг	0,4-0,8 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> C <sub>SCN</sub> <sup>-</sup> =0,25 М	ЭФ с фенолфталеином ( $\lambda = 515$ нм; $\varepsilon = 3,9 \cdot 10^3$ )
<b>Система H<sub>2</sub>O – ТП – ТХУК – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Os (VIII)	ЭФ	
<b>Система H<sub>2</sub>O – ДТП – ТХУК – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>		
Bi	ЭФ	

\* - ЭФ – экстракционно-фотометрический; ЭК – экстракционно-комплексометрический; ЭАА – экстракционно-атомно-абсорбционный; ЭВА – экстракционно-вольтамперометрический метод

### Экстракция ионов металлов производными ДАМ в системах различного типа.

**Экстракция железа (III).** На примере экстракции  $1 \cdot 10^{-4}$  моль железа (III) с использованием антипирина, диантипирилметана и его алкильных гомологов между нафталин-2-сульфонатными растворами и смесью (9:1) хлороформа с изоамиловым спиртом, а также в соответствующих по составу системах без органического растворителя сравнены экстракционные системы различного типа. Диантипирилалканы, в зависимости от кислотности среды,

образуют с железом (III) комплексы различного типа. В слабокислых средах (pH 1-2) образуются катионные комплексы внедрения, экстракция которых протекает по координационному механизму. При увеличении кислотности среды в присутствии дополнительных анионов комплексообразователей экстрагируются ионные ассоциаты по анионообменному механизму. Экстракция ионов металлов производными диантипирилалканами по координационному механизму зависит от энергии гидратации внешнесферного аниона: чем она меньше, тем эффективнее экстракция. Максимальной экстракционной способностью обладает диантипирилметан (ДАМ). Введение алкильных заместителей значительно ухудшает экстракцию из-за появления стерических затруднений при комплексообразовании. Лучшую экстракционную способность по анионообменному механизму проявляют алкильные гомологи ДАМ. В этом случае извлекаются ионные ассоциаты протонированной формы реагента с ацидокомплексами металлов. Увеличение длины алкильного заместителя положительно сказывается на растворимости реагентов и их комплексов в малополярных органических растворителях. Нафталин-2-сульфонат-ион относится к анионам с низкой энергией гидратации. ДАМ из нафталин-2-сульфонатных растворов экстрагирует жесткие, по классификации Пирсона, катионы металлов, такие как скандий, цирконий, торий. Относительно большой размер нафталин-2-сульфонат-иона приводит к изменению состава экстрагируемых комплексов по сравнению с экстракцией в присутствии только неорганических анионов.

Влияние концентрации HCl на извлечение железа растворами ДАМ, ДАБ и ДАГ в смеси хлороформа с изоамиловым спиртом при постоянной концентрации HCl (0,15 М) и в аналогичных по составу расслаивающихся системах представлено на рис. 77. На кривых извлечения железа наблюдаются два максимума. Из слабокислых растворов экстрагируется комплекс  $[\text{FeL}_2](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ . Лучшим среди изученных реагентов является ДАМ. Снижение эффективности реагентов в ряду ДАМ, ДАБ, ДАГ можно объяснить возникающими стерическими препятствиями комплексообразованию со сто-

роны алкильных заместителей. В расслаивающихся системах железо (III) экстрагируется полнее, чем в аналогичных системах с хлороформом, несмотря на одинаковые значения  $pH_{равн}$  водной фазы. Это объясняется более высокой концентрацией реагента в небольшой по объему нижней фазе и большей полярностью экстрагента благодаря наличию в нем воды.

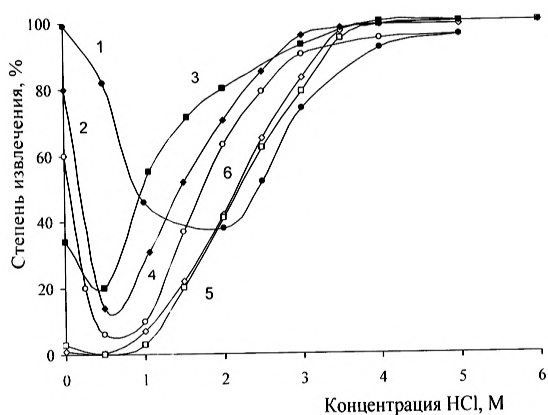


Рис. 77. Зависимость экстракции 0,01 моль/л Fe(III) от концентрации HCl: 1 - вода – ДАМ – НСК; 2 - вода – ДАБ – НСК; 3 - вода – ДАГ – НСК; 4 - вода – ДАМ – НСК – растворитель; 5 - вода – ДАГ – НСК – растворитель; 6 - вода – ДАБ – НСК – растворитель ( $C_L = 0.1$  М,  $C_{НСК} = 0.15$  М, растворитель – смесь хлороформа с изопентанолом в соотношении 9:1 по объему)

При высоких концентрациях HCl извлекается ацидокомплекс железа в виде ионного ассоциата с протонированной формой реагента –  $LN[FeCl_4]$  по анионообменному механизму. Существенных различий между сопоставляемыми системами не наблюдается. Максимальную эффективность проявляет ДАГ, имеющий больший углеводородный радикал у центрального углеродного атома.

### Экстракция скандия из нафталин-2-сульфонатных растворов.

На примере извлечения скандия в присутствии нафталин-2-сульфонат-ионов представляло интерес изучить закономерности экстракции катионных комплексов по координационному механизму в системах различного типа, содержащих диантипирилалканы. Диантипирилалканы образуют с ионами скандия катионные комплексы внедрения  $[ScL_n]X_3$ , где L – молекула реагента; X – однозарядный анион, экстракция которых протекает по координационному механизму. Хлороформный раствор ДАМ из нафталин-2-

сульфонатных растворов экстрагирует жесткие, по классификации Пирсона, катионы металлов, такие, как скандий, цирконий, торий, при этом из-за ограниченной растворимости комплексов экстракт расслаивается на две фазы. Хорошим гомогенизатором оказался изоамиловый спирт, добавление 10 об.% которого к хлороформу достаточно для гомогенизации экстракта. Из 0,2 М растворов нафталин-2-сульфокислоты (НСК) 0,1 М раствор ДАМ в 10% растворе изопентанола в хлороформе извлекает комплекс состава  $[\text{ScL}](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ .

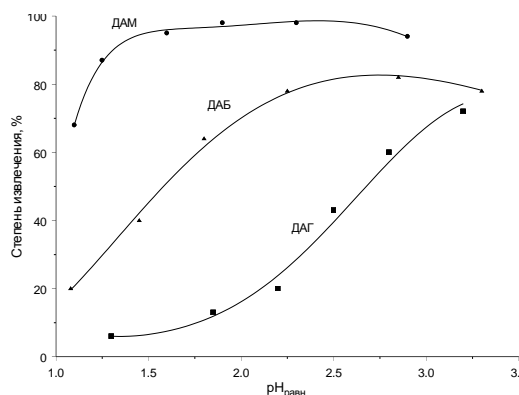


Рис. 78. Экстракция 0,01 М  $\text{Sc}^{3+}$  в зависимости от значения  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  ( $\text{C}_{\text{НСК}}=0,1 \text{ М}$ ,  $\text{C}_{\text{L}}=0,1 \text{ М}$ )

На рис. 78 представлены результаты изучения экстракции скандия из нафталин-2-сульфонатных растворов растворами различных диантипирилалканов в смеси хлороформ : изоамиловый спирт – 1:1, в зависимости от значений равновесного

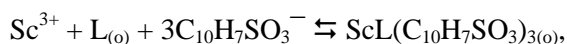
pH. Среди изученных реагентов лучшим является ДАМ, при использовании которого наблюдается количественное извлечение Sc при pH 2-3. Дальнейшее увеличение pH приводит к гидролизу металла, сопровождающемуся выделением осадков. При более низких значениях pH происходит разрушение катионного комплекса скандия за счет конкуренции протона за реагент, что отражается падением на кривой извлечения. С ростом длины углеводородного радикала в молекуле диантипирилалкана экстракция скандия ухудшается из-за возникающих стерических препятствий, затрудняющих координацию иона скандия по второму координационному центру – кислороду карбонильной группы.

Комплексообразование скандия с ДАМ при экстракции из нафталин-2-сульфонатных растворов происходит ступенчато. При малых концентрациях

реагента извлекается комплекс  $\text{ScL}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ . Для заполнения внутренней координационной сферы металла, по-видимому, помимо бидентатного реагента в нее входят все анионы и молекула активного растворителя. С увеличением концентрации реагента экстрагируется более характерный для скандия комплекс  $[\text{ScL}_3](\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3$  с координационным числом 6.

По данным методов насыщения и сдвига равновесия, для алкильных гомологов ДАМ образование комплексов состава  $[\text{M}] : [\text{L}] = 1:3$  не наблюдается. По-видимому, это можно объяснить наличием стерических препятствий от алкильных заместителей, большой объем которых не позволяет трем молекулам войти во внутреннюю координационную сферу.

При небольших избытках экстрагента процесс экстракции скандия из нафталинсульфонатных растворов можно описать уравнением:



для которого уравнение концентрационной константы будет следующим:

$$K_{\text{ex}} = \frac{D_{\text{Sc}}}{[\text{L}]_{\text{o}}[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-]^3},$$

где  $D_{\text{Sc}} = \frac{[\text{ScL}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3]_{\text{o}}}{[\text{Sc}^{3+}]}$  – коэффициент распределения скандия;

$[\text{ScL}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_3]_{\text{o}}$ ,  $[\text{L}]_{\text{o}}$  – равновесные концентрации извлекаемого комплекса и основной формы реагента в органической фазе;

$[\text{Sc}^{3+}]$ ,  $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^-]$  – равновесные концентрации ионов скандия и сульфонат-ионов в водной фазе.

Представленное уравнение справедливо только в случае исключения процессов параллельной экстракции нафталин-2-сульфоокислоты и гидролиза ионов скандия. Требуемые условия выполняются при значениях  $\text{pH}_{\text{равн.}}$  2-3. Концентрацию НСК поддерживали равной 0,1 М. Переходом реагентов в водную фазу можно пренебречь, поскольку в аналогичных условиях переходит при экстракции <0,6% ДАМ и <0,1% ДАГ. Это позволяет пренебречь возможным комплексообразованием скандия с диантипирилалканами в вод-

ном растворе. С учетом вышеизложенного, можно написать следующие уравнения материального баланса:

$$[C_{10}H_7SO_3^-] = [C_{10}H_7SO_3^-]_{исх.} - 3[ScL(C_{10}H_7SO_3)_3]_o,$$

$$[L]_{исх.} = [L]_o - [ScL(C_{10}H_7SO_3)_3]_o,$$

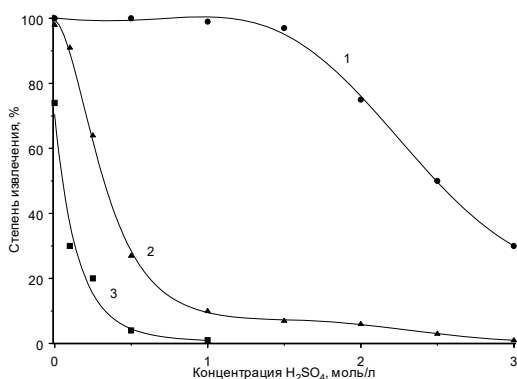
где  $[L]_{исх.}$  и  $[C_{10}H_7SO_3^-]_{исх.}$  – исходные концентрации реагента и сульфонат-иона в органической и в водной фазах, соответственно. Следовательно, уравнение для концентрационной константы экстракции скандия будет следующим:

$$K_{ex} = \frac{D_{Sc}}{([L]_{исх.} - [ScL(C_{10}H_7SO_3)_3])([C_{10}H_7SO_3^-]_{исх.} - 3[ScL(C_{10}H_7SO_3)_3])^3}.$$

Рассчитанные значения констант экстракции скандия представлены в табл. 61. Величина константы экстракции скандия ДАМ практически на порядок превосходит таковые в случае ДАБ и ДАГ.

Таблица 61. Значения концентрационных констант экстракции скандия диантипирилалканами в смесь хлороформа с изоамиловым спиртом 9:1 по объему ( $[HCK]_{исх.} = 0,1$  М;  $[L]_{исх.} = 0,1$  М;  $[Sc^{3+}]_{исх.} = 0,01$  М;  $n = 4$ ;  $p = 0,95$ )

Реагент	$K_{ex}$
ДАМ	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^5$
ДАБ	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^4$
ДАГ	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^4$



Экстракция ионов скандия в расслаивающихся системах без органического растворителя, содержащих диантипирилалканы, представлена на рис. 79.

Рис. 79. Распределение  $1 \cdot 10^{-4}$  моль скандия в зависимости от концентрации  $H_2SO_4$  в расслаивающихся системах: 1 –  $H_2O$  – ДАМ – НСК, 2 –  $H_2O$  – ДАБ – НСК, 3 –  $H_2O$  – ДАГ – НСК ( $C_{НСК} = 0,15$  М,  $C_L = 0,1$  М,  $V_{общ.} = 20$  мл)

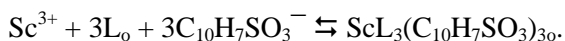
Использование системы вода – ДАМ – НСК обеспечивает коли-

чественное извлечение ионов скандия в широком интервале кислотности – до 1,5 М серной кислоты. В то время как в системах с ДАБ и ДАГ введение серной кислоты резко уменьшает извлечение металла. Аналогичным образом ведет себя скандий в системе вода – антипирин – НСК.

В случае применения системы вода – ДАМ – 10%-об. раствор изопентанола в хлороформе, степень извлечения скандия также резко уменьшается и из растворов 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  извлекается менее 15% металла. Таким образом, наиболее эффективно скандий извлекается в расслаивающейся системе вода – ДАМ – НСК.

Методами изомольных серий и молярных отношений определено соотношение Sc : ДАМ в извлекаемом в расслаивающейся системе вода – ДАМ – НСК комплексе. Оба метода дали соотношение близкое 1:3. Отсутствие комплекса с соотношением компонентов 1:1, по-видимому, можно объяснить существенно более высокой концентрацией реагента в экстракте в случае системы без органического растворителя.

Таким образом, экстракция скандия протекает по координационному механизму, при котором реакционно-способной формой реагента выступает свободное основание:



В расслаивающихся системах с диантипирилалканами соблюдается ранее установленная закономерность – более эффективным реагентом в экстракции по координационному механизму является ДАМ. Сравнение экстракции ионов металлов в экстракционных системах различного типа, содержащих производные диантипирилметана показало, что в системах без органического растворителя, как правило, наблюдаются более высокие значения степени извлечения по сравнению с традиционными системами. Прослеживается влияние диэлектрической проницаемости экстракта на извлечение скандия. По своей эффективности системы можно расположить в следующий ряд: вода – ДАМ – НСК > вода – ДАМ – НСК – 10%  $i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$  в  $\text{CHCl}_3$  > вода – ДАМ – НСК –  $\text{CHCl}_3$ .



## Экстракция циркония диантипирилметаном и диантипирилгептаном в экстракционных системах различного типа.

Из растворов с малой концентрацией неорганических кислот ДАМ извлекает преимущественно катионные комплексы внедрения, экстракция которых падает при повышении кислотности за счет протонирования реагента и разрушения комплексов. В присутствии анионных лигандов, образующих ацидокомплексы, с увеличением кислотности наблюдается второй максимум извлечения за счет экстракции ионных ассоциатов. Количественное извлечение циркония, образующего прочные катионные комплексы с ДАМ, наблюдается в интервале кислотности от 0 до 1 моль/л по серной кислоте. С увеличением кислотности до 3 моль/л по  $\text{H}_2\text{SO}_4$  степень извлечения плавно падает до 80%. Падение экстракции циркония с увеличением концентрации хлороводородной кислоты происходит более быстро. Из 3 моль/л растворов экстракция составляет ~65% (рис. 80).

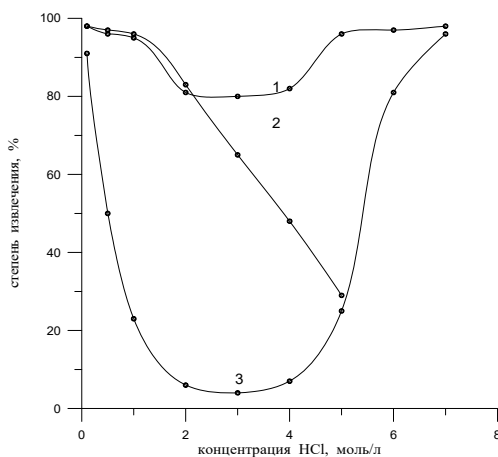


Рис. 80. Экстракция  $2 \cdot 10^{-4}$  моль циркония из растворов HCl в системах 1 - вода – ДАГ – НСК; 2 - вода – ДАМ – НСК ( $n_{\text{ДАМ}} = 0,002$  моль,  $n_{\text{ДАГ}} = 0,002$  моль,  $n_{\text{НСК}} = 0,003$  моль,  $V_{\text{общ}} = 20$  мл); 3 - вода – 0,1 моль/л раствор ДАГ в дихлорэтане ( $C_{\text{НСК}} = 0,15$  моль/л,  $V_o = V_v = 20$  мл) (3)

Применение ДАГ в расслаивающихся системах на основе НСК существенно улучшает экстракцию ацидокомплексов металлов по анионообменному механизму. На рис. 80 представлены кривые извлечения циркония в расслаивающихся системах с использованием ДАМ и ДАГ и в традиционной системе с дихлорэтаном с использованием ДАГ. В случае ДАГ наблюдается второй максимум извлечения, вызванный экстракцией комплекса другого состава.

Сравнение извлечения ионов циркония производными ДАМ в традиционных системах с органическим растворителем и в расслаивающихся системах вода – ДАМ или его производное – НСК позволяет сделать вывод о наличии их сходства. В обоих случаях наблюдается падение экстракции с увеличением концентрации НСІ при использовании ДАМ. Обращает на себя внимание отсутствие глубокого спада извлечения элемента в системе вода – ДАГ – НСК. Практически количественное извлечение ионов циркония в сильно кислых средах начинается при более низких концентрациях НСІ ( $> 5$  моль/л). По-видимому, это связано с более высокой диэлектрической проницаемостью экстракта, содержащего в своем составе значительное количество воды, по сравнению с раствором соли реагента в дихлорэтано, а также высокое содержание в ней простой соли ДАГ с НСК, что способствует протеканию сольватационных процессов, приводящих к увеличению растворимости комплекса в экстракте.

***Расслаивающиеся системы вода – органическое основание – органическая кислота.***

Взаимодействие многих органических веществ основного характера, как и производных пиразолона, с органическими кислотами является причиной расслоения их водных растворов. К подобному типу относятся расслаивающиеся системы: вода – пиридин – масляная кислота, вода – пиридин – хлоральгидрат, вода – диэтиламин – ТХУК, вода – триэтиламин – салициловая кислота (или антраниловая кислота). Экстракционные свойства этих систем не изучались.

Для экстракции ионов металлов предложены системы на основе производных гуанидина и системы вода – иодметилат пиридиния – диоксид серы. Гуанидин и дифенилгуанидин способны расслаивать водные растворы ТХУК на две жидкие фазы. Для экстракции ионов металлов в эти системы необходимо вводить дополнительный органический реагент – комплексообразова-

тель. Количественно экстрагируются комплексы тория с арсеназо III и палладия (II) с 1-(2-пиридилазо)-резорцином.

При насыщении диоксидом серы водных растворов иодметилата пиридина происходит расслаивание системы на две жидкие фазы. Одна из них представляет собой тяжелое оранжевое или желтое “масло” с высоким содержанием  $\text{SO}_2$ , не смешивающееся с водной фазой [75]. Такое же “масло” выделяется и при насыщении диоксидом серы водных растворов других солей N-метилпиридиния (бромидов, хлоридов, метилсульфатов), содержащих иодид-ионы. В присутствии  $\text{SO}_2$  расслаиваются и растворы галогенидов ряда других N-замещенных пиридина, с образованием соединения состава  $[\text{PyR}]\text{Hal}\cdot n\text{SO}_2$  (где Py – пиридин, Hal – Cl, Br, I;  $1 < n < 2$ ), а также солей сульфония. Изучение распределения ионов металлов в этих системах показало, что многие из них ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ) практически полностью остаются в водном слое, тогда как ионы Ag, Bi (III), Cd, Cu (II), Pb (II), Sb (III), Sn (II), Pt (IV), Zn, W (VI), Hg (II), Mo (VI) концентрируются в тяжелой жидкой фазе [76].

### 3.2. Ионные жидкости – новый тип растворителей

В рамках концепции Green Chemistry закономерно стремление заменить неэкологичные органические растворители новыми средами с дружественными окружающей среде свойствами. Альтернатива традиционным органическим растворителям нашлась в виде ионных жидкостей [77, 78, 79, 80, 81, 82]. Ионными жидкостями (ИЖ) назван класс жидких при комнатной температуре веществ на основе расплавов органических солей. Первая ионная жидкость (нитрат этиламмония) с температурой плавления  $12^\circ\text{C}$  получена П. Вальденом в 1914 году, однако интерес к ИЖ стал расти ускоряющимися темпами лишь с 1990 года. ИЖ не горючи, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и не токсичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток.

Благодаря этим свойствам ИЖ привлекают внимание как экологически безопасные растворители.

Объемные несимметричные катионы и анионы ИЖ из-за стерических затруднений слабо взаимодействуют между собой. Причиной того, что ИЖ не кристаллизуются при комнатной температуре, как правило, является относительно большой размер органического катиона.

В связи с постоянно возрастающим интересом к ИЖ и расширением областей их практического применения полезно иметь представление об их особенностях, свойствах, отличающих ИЖ от традиционных растворителей.

### 3.2.1. Физико-химические свойства ионных жидкостей

Наиболее важными характеристиками ионных жидкостей являются: гигроскопичность, гидрофильность или гидрофобность, полярность, кислотность (протонная и апротонная), ионная проводимость, температура плавления и температурный интервал жидкого состояния, вязкость, термическая стабильность, способность растворять комплексы металлов, соли, органические вещества и газы.

Большинство ИЖ – довольно плотные и вязкие: ведь фактически это расплавы. Как положительное их свойство отмечают стабильность при высоких температурах, но это свойство зависит от природы катиона и аниона (табл. 62).

Таблица 62. Физико-химические свойства некоторых ИЖ

Полное название	аббревиатура	$T_{пл},$ $^{\circ}C$	$\rho,$ $г \cdot см^3$ ( $t^{\circ}C$ )	$\mu,$ $мПа$ ( $t^{\circ}C$ )	$\kappa, См \cdot м^{-1}$ ( $t^{\circ}C$ )	$S^*$
Этиламмония нитрат	$[EN_3][NO_3]$	12,6	1,122 (25)	32 (25)	—	+
1-этил-3-метилимидазолия гексафторфосфат	$[EMIm][PF_6]$	60	Твердая	Твердая	—	+
1-этил-3-метилимидазолия тетрафторборат	$[EMIm][BF_4]$	6	1,248 (25)	66 (25)	1,4	+

Полное название	аббревиатура	$T_{пл},$ °C	$\rho,$ г·см <sup>3</sup> (t °C)	$\mu,$ мПа (t °C)	$\alpha, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (t °C)	S*
1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)-имид	[EMIm][Tf <sub>2</sub> N]	-17	1,520 (25)	18 (25)	0,88	–
1-бутил-3-метилимидазолия хлорид	[BmIm][Cl]	65	1,10 (25)	Твердая	–	+
1-бутил-3-метилимидазолия нитрат	[BmIm][NO <sub>3</sub> ]	–	1,145 (40)	67 (25)	–	+
1-бутил-3-метилимидазолия ацетат	[BMIm][CH <sub>3</sub> COO]	–	1,053 (25)	646 (20)	–	+
1-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	-82	1,17 (30)	233 (30)	0,173 (25)	+
1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат	[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	-61	1,373 (30)	312 (30)	0,146 (25)	–
1-бутил-3-метилимидазолия трифторметилсульфонат	[BMIm][Tf]	16	1,290 (20)	90 (20)	0,37 (20)	+
1-бутил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)-имид	[BMIm][Tf <sub>2</sub> N]	-4	1,429 (19)	52 (20)	0,39 (20)	–
1-гексил-3-метилимидазолия хлорид	[HMIm][Cl]	-75	1,05 (25)	7500 (25)	–	+
1-гексил-3-метилимидазолия тетрафторборат	[HMIm][BF <sub>4</sub> ]	-82	1,208 (25)	310 (25)	–	+-
1-окта-3-метилимидазолия тетрафторборат	[OMIm][BF <sub>4</sub> ]	-79	1,11 (25)	440 (25)	–	+-
1-октил-3-метилимидазолия гексафторфосфат	[OMIm][PF <sub>6</sub> ]	-40	1,2 (25)	810 (25)	–	–
1,3-диметилимидазолия гексафторфосфат	[MMIm][PF <sub>6</sub> ]	89	–	–	–	–
1,3-диметилимидазолия метилсульфат	[MMIm][MeSO <sub>4</sub> ]	43	1,33 (20)	0,073 (25)	–	–
1-бутил-2,3-диметилимидазолия гексафторфосфат	[BM <sub>2</sub> Im][PF <sub>6</sub> ]	–	0,041 1 (25)	–	–	–

Полное название	аббревиатура	$T_{пл},$ $^{\circ}C$	$\rho,$ $г \cdot см^3$ ( $t^{\circ}C$ )	$\mu,$ $мПа$ ( $t^{\circ}C$ )	$\alpha, См \cdot м^{-1}$ ( $t^{\circ}C$ )	$S^*$
N-этилпиридиния трифторацетат	[EPy][TFA]	—	1,273 (25)	—	—	—
N-бутил-4-метилпи- ридиния тетрафтор- борат	[MBPy][BF <sub>4</sub> ]	—	1,184 (25)	0,194 (25)	—	—

$S^*$  - растворимость в воде: полностью смешивается (+), не смешивается (—), частично смешивается (++)

**Плотность.** Плотность ИЖ при комнатных температурах (18-30 $^{\circ}C$ ) варьирует в пределах 1,1-1,5 г/см<sup>3</sup>. На плотность ИЖ влияет строение катиона: с увеличением длины алкильной цепи плотность уменьшается. Более высокой плотностью, независимо от природы катиона, обладают соединения с объемными, а следовательно, слабо связанными с катионом анионами, например,  $Tf_2N^-$ . Плотность ИЖ увеличивается при введении в структуру брома вместо хлора или фтора. Плотность комплексов, например, диалкилимидазолий хлорида с хлоридом алюминия, также увеличивается при переходе от структур с металлическими группами к ИЖ с длинноцепочечными заместителями.

**Динамическая вязкость.** Динамическая вязкость ИЖ ( $\mu$ ) в десятки, сотни раз превышает вязкость воды при комнатной температуре. Введение объемных заместителей, удлинение алкильных цепей и их разветвление в структуре катиона значительно повышает вязкость ИЖ (табл. 62). Самой низкой вязкостью обладают ИЖ на основе  $Tf_2N^-$ , наиболее вязкими являются жидкости с анионом  $PF_6^-$ . Отмечено, что для одного и того же катиона (например, имидазолия) вязкость ИЖ уменьшается в ряду анионов:  $Cl^- > PF_6^- > BF_4^- \approx NO_3^- > Tf^- > Tf_2N^-$ . Из возможных факторов, влияющих на вязкость ИЖ – водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса – последний фактор является доминирующим. Значительное влияние на вязкость ИЖ оказывает присутствие примесей. Так, присутствие воды и органических растворителей приводит к понижению вязкости ИЖ, а хлорид ионов – к ее повышению. Высокую плотность и вязкость ИЖ объясняют образованием некоторых упорядочен-

ных структур (доменов, цепочек, ионных пар, квазимолекулярных упаковок и ассоциатов), организованных наноструктур (полимерных супрамолекул, связанных через атом «Н», подобных молекулам воды) с полярными и неполярными областями в твердом, жидком и даже газообразном состоянии.

Динамическая вязкость определяется природой катиона и аниона. В случае хлоралюминатных ИЖ более значительное влияние на этот параметр оказывает мольное отношение органический амин : хлорид алюминия. Обычно чем выше кислотность ИЖ (то есть чем выше содержание хлорида алюминия), тем ниже вязкость. Например, основные ИЖ с  $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$  могут быть на порядок более вязкими, чем кислые аналоги с  $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$ . Этот факт следует учитывать при разработке катализаторов на основе ионных жидкостей.

**Удельная электропроводность.** Удельная электропроводность ИЖ ( $\kappa$ ) при комнатной температуре в большинстве случаев составляет  $\sim 10^{-1} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ , на ее величину влияют размер ионов, степень диссоциации, вязкость и плотность ИЖ. Существует обратная пропорциональная зависимость между электропроводностью и вязкостью в широком диапазоне температур раствора. Среди ИЖ на основе катиона имидазолия высокой проводимостью отличаются соли с катионом  $\text{EMIm}^+$ , наиболее высокая проводимость наблюдается у ИЖ, содержащих небольшие анионы.

**Ионная проводимость.** ИЖ характеризуются высокой ионной проводимостью, которая с увеличением температуры резко повышается. Наибольшей ионной проводимостью ( $\sim 1$  и  $10^{-1} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$  соответственно) обладают ИЖ на основе катионов имидазолия и пиридиния. Установлено, что проводимость ИЖ в большей степени определяется подвижностью катионов. Так, коэффициенты диффузии катионов в  $[\text{MEIm}][\text{Tf}]$  на 50% больше, чем у анионов, в то время как для ионов  $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$  они примерно одинаковы.

**Гидрофобность ионных жидкостей.** Понятие «гидрофобность» близко понятию «полярность», однако при описании свойств ИЖ важно разделять эти понятия. Под гидрофобностью часто понимают смешиваемость с

водой, она определяется в основном составом ИЖ. Гидрофильные анионы, например, хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, ацетаты и трифторацетаты образуют ИЖ, способные смешиваться с водой в любых соотношениях. Удаление воды в таких ИЖ резко изменяет их физические свойства. Смешиваемость с водой ИЖ на основе анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{Tf}^-$  зависит от структуры катионов, хотя в большинстве случаев они являются гидрофильными. Отмечено, что в случае ИЖ на основе катиона имидазолия удлинение алкильной цепи заместителя вызывает увеличение их гидрофобности.

Такие анионы, как  $\text{PF}_6^-$  и  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ , образуют гидрофобные ИЖ, практически несмешивающиеся с водой. Удаление воды влияет на свойства этих ИЖ в меньшей степени, чем на физические свойства гидрофильных ИЖ. При контакте с водой гидрофобные ИЖ формируют неполяризующую поверхность, что является преимуществом в случае их применения в электрохимических системах, в которых действия влаги следует избегать в течение длительного времени.

***Растворимость веществ в ионных жидкостях.*** ИЖ являются хорошими высокополярными, но слабокоординирующими растворителями для широкого круга неорганических, органических соединений, многие из которых используют в гомогенном катализе.

Однако растворимость углеводов в ИЖ ограничена: например, алканы и циклоалканы не смешиваются с ионными жидкостями, в то время как олефины и ароматические соединения растворяются в ионных жидкостях в той или иной степени, в зависимости от лиофильных свойств ионной жидкости. Чем длиннее углеводородная цепочка заместителя у атома азота в органическом фрагменте ИЖ, тем легче в них растворяются олефины и ароматические углеводороды. Однако большинство используемых органических растворителей и реагентов не смешиваются с ионными жидкостями, что значительно упрощает их использование в двухфазных системах и облегчает процедуру разделения.



Различно поведение ионных жидкостей по отношению к воде: многие ионные жидкости, содержащие  $\text{AlCl}_3$ , подвергаются гидролизу, тогда как комплексы имидазолия с  $\text{NaI}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  или  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  образуют с водой гомогенные смеси. С другой стороны, ионные жидкости с тем же катионом, но с  $\text{PF}_6^-$  или  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  в качестве аниона практически не смешиваются с водой и обладают сильными гидрофобными свойствами. Благодаря этому, они могут быть использованы в двухфазных системах с водой. Ионные жидкости с  $\text{BF}_4^-$  в качестве аниона смешиваются с водой в любых пропорциях и используются в качестве растворителей, например, в каталитических реакциях с участием комплексов переходных металлов.

Комплексы и соли переходных металлов, часто используемые в гомогенном катализе, могут прекрасно растворяться в ионных жидкостях и это обстоятельство делает их хорошей альтернативой традиционным растворителям. Использование некоторых комплексов металлов в гомогенном катализе ограничивается именно их низкой растворимостью в органических растворителях.

Газы почти не растворяются в ИЖ, т. к. это полярные среды. Если газ необходим для какой-либо конкретной реакции, то, чтобы растворить водород, кислород или оксид углерода, можно добавить перфторированные углеводороды, они хорошо растворяют газы. В ИЖ хорошо растворяется сверхкритический жидкий  $\text{CO}_2$ . Это свойство можно использовать для экстракции и разделения, а также для некоторых каталитических реакций.

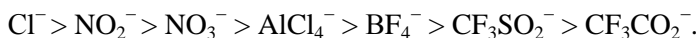
Смешиваемость ИЖ с молекулярными органическими растворителями изучена пока мало. Она зависит от природы растворяемых веществ, их диэлектрической проницаемости и полярности ИЖ. При сопоставлении констант диэлектрической проницаемости высказано предположение о том, что низшие спирты, кетоны, дихлорметан и тетрагидрофуран ( $\epsilon \sim 8-10$ ) смешиваются, например, с  $[\text{EMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , в то время как алканы и эфиры не смешиваются. Введение в систему [гидрофобная ИЖ – вода] третьего компонента может способствовать полному смешению. Способность ИЖ полностью рас-

творяться в некоторых органических растворителях позволяет решать вопросы их очистки и многократного использования.

**Температура плавления.** Способность низкотемпературных расплавов солей оставаться жидкими в широком температурном интервале является важной характеристикой ионных жидкостей, особенно если они используются в качестве каталитических сред и растворителей. В настоящее время не существует теоретических зависимостей температуры плавления ионных жидкостей (и других параметров) от их состава и природы катиона и аниона.

Зависимость температуры плавления от длины радикала в типичных ионных жидкостях, содержащих в качестве катиона производные имидазолия или пиридиния, имеет четкий минимум для радикалов  $C_3-C_5$ . Уменьшение длины радикала ведет к увеличению ионности структуры, что повышает температуру плавления. Температуры плавления систем с радикалами  $C_3-C_5$  лежат, как правило, в интервале от  $-10$  до  $+10$  °C. На снижение температуры плавления ИЖ положительно влияют следующие особенности органических катионов: низкая симметрия, слабые межмолекулярные взаимодействия, отсутствие водородных связей и однородное распределение заряда в катионе. Также принято считать, что увеличение размера аниона ведет к снижению температуры плавления.

Установлено, что примеси хлорид-ионов в ионной жидкости способствуют повышению температуры плавления. Этот эффект связан, главным образом, с образованием водородных связей в присутствии хлорид-ионов. Кроме того, введение фтора в структуру ИЖ, как правило, понижает температуру плавления и известны системы с температурами плавления от  $40$  до  $90$  °C. Для низкотемпературных расплавов солей с одинаковым катионом составлен следующий ряд анионов, соответствующий понижению температуры плавления:



Для ионных жидкостей, содержащих имидный анион, например, бистрифлатимид, замена одной из ацильных групп в составе аниона и переход к

несимметричным имидным структурам понижает температуру плавления и вязкость ионной жидкости.

***Стабильность и температура разложения ионных жидкостей.***

ИЖ, в зависимости от природы катиона и аниона, обладают различной термической стабильностью. Разложение ИЖ можно наблюдать как при воздействии на них других веществ, например, протонных, таких как вода, которая легко разлагает ИЖ, содержащие  $\text{AlCl}_3$ , так и при действии на них высоких температур. В последнем случае температура разложения определяется природой органического амина. Например, алкиламмониевые соли наименее стабильны и могут подвергаться реакциям трансалкилирования и деалкилирования при нагревании до  $150^\circ\text{C}$  (в некоторых случаях до  $80^\circ\text{C}$ ), в то время как имидазолиевые и пиридиниевые соли намного стабильнее. Примером термически устойчивой ИЖ может служить ИЖ с катионом 1-этил-3-метилимидазолия, которая выдерживает нагревание до  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ . Многие ИЖ, например, пиридиниевые и имидазолиевые, можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности в температурном интервале от 0 до  $200^\circ\text{C}$ .

По сравнению с пиридиниевыми имидазолиевые ИЖ менее стабильны, при условии, что в их состав входят те же анионы. Для ряда ИЖ получены фазовые диаграммы и имеются кристаллографические данные (в тех случаях, когда они образуют кристаллические фазы).

***Кислотные свойства ионных жидкостей.*** Кислотные свойства ИЖ, в основном, определяются двумя факторами: природой аниона и мольным соотношением органической и неорганической соли. ИЖ с хлоридом алюминия, фторидами фосфора и бора используются наиболее часто и достаточно подробно изучены. Типичными примерами являются расплавы солей, получаемые из безводного хлорида алюминия и кватернизованной соли аммония, например, хлорида 1-этил-3-метилимидазолия ( $\text{EtMeImCl}$ ), алкилпиридиния и др. ИЖ  $\text{AlCl}_3\text{--EtMeImCl}$  включает в себе целый набор ИЖ, физические свойства которых и льюисовская кислотность определяются мольным отно-

шением входящих в нее солей. Реакция автосольволиза, отвечающая за кислотность этих расплавов, протекает следующим образом:

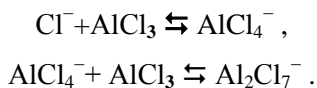


Константа равновесия этой реакции при 30°C составляет  $10^{-18}$ . Эта реакция объясняет существование в хлоралюминатных ИЖ так называемой «латентной» или скрытой кислотности. Действительно, при наличии в системе хлорид-ионов, которые проявляют свойства основания Льюиса, кислотность ИЖ будет изменяться за счет сдвига равновесия.

Поскольку ИЖ содержат галогениды металлов, чаще всего они обладают льюисовской кислотностью. ИЖ с льюисовской кислотностью, кроме органического катиона, содержат преимущественно анионы  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  и  $\text{AlCl}_4^-$ , хотя в них обнаружены и более тяжелые анионы. ИЖ называют основной (несмотря на то, что она все еще обладает кислотностью), если она содержит органический катион и анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{AlCl}_4^-$  и доля галогенида металла в ней меньше 0,5. Если  $X_{\text{MNaI}_n} = 0,5$  – ИЖ нейтральна, при  $X_{\text{MNaI}_n} > 0,5$  ИЖ обладает сильными кислотными, а в некоторых случаях и суперкислотными свойствами.

Кислотность ИЖ может возникать и в результате образования  $\text{HCl}$  при частичном гидролизе галогенидметаллатного аниона.

В случае ИЖ на основе галогенидов металлов, источником льюисовской кислотности является присутствие ионов  $\text{M}^n\text{NaI}_{n+1}$  и особенно полиядерных анионов, таких как  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  или  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ . Сдвиг равновесия от основной формы (анион  $\text{Cl}^-$ ) к нейтральной (анион  $\text{AlCl}_4^-$ ) и кислой форме (анион  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ) для ионных жидкостей можно представить следующим образом:



Во многих случаях ионные жидкости проявляют и брэнстедовскую кислотность. Протонная кислотность может быть связана с наличием протона на кватернизованном атоме азота или с протоном, содержащимся в анионе, например,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Кроме того, в случае N-гетероциклических катионов, например, имидазолия или пиридиния, содержащиеся в цикле протоны могут обладать сильными кислотными свойствами.

### 3.2.2. Синтез ионных жидкостей

В настоящее время существует достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу различных по составу и структуре ИЖ, в том числе комбинаторному синтезу и скринингу ИЖ в каталитических реакциях. Потенциально количество ИЖ практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионов) и неорганических, органических или металлкомплексных анионов. Количество возможных комбинаций катионов и анионов в таких ИЖ может достигать  $10^{18}$ . На рис. 81 представлены наиболее изученные ИЖ. Недавно появились сведения о цвиттер-ионных жидкостях.

Большинство ИЖ содержит катионы алкиламмония, алкилфосфония, N,N-диалкилимидазолия и N-алкилпиридиния. Природа анионов более разнообразна; они могут быть неорганическими (сульфат, нитрат, нитрит, перхлорат), комплексными (тетрафторборат, гексафторфосфат, гексафторстибат, тетрахлоралюминат), органическими (ацетат, анион трифторметансульфокислоты (трифлат) –  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ; анион бис(трифторметилсульфонил)имида –  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ).

Методы синтеза ИЖ достаточно просты и могут быть легко масштабированы. Наиболее употребительны 3 основных метода синтеза:

1. Реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион  $\text{B}^-$ , и галогенпроизводным с необходимым катионом  $\text{A}^+$ :  

$$\text{Ag}^+\text{B}^- + \text{A}^+\text{Hal}^- \rightleftharpoons \text{A}^+\text{B}^- + \text{AgHal}.$$
2. Реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:  $=\text{N}-\text{AlkHal}^- + \text{MHal}_n \rightleftharpoons =\text{N}^+ - \text{AlkMHal}_{n+1}^-$ .

3. Реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах. Наиболее часто ИЖ готовят на основе смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами. При смешении 2 твердых веществ происходит экзотермическая реакция и образуются эвтектические смеси с температурами плавления вплоть до  $-90^{\circ}\text{C}$ . Это, как правило, прозрачная бесцветная или желто-коричневая жидкость (цвет обусловлен наличием примесей и локальными перегревами реакционной массы в процессе приготовления ИЖ).

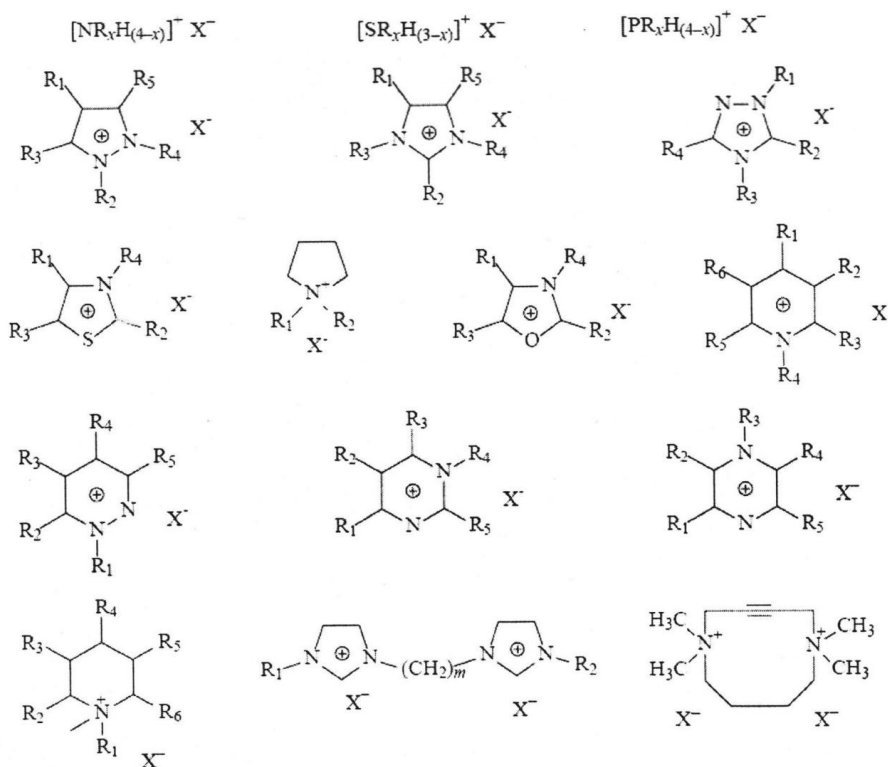


Рис. 81. Формулы ионных жидкостей.

$R_1 = \text{H}$ , алкил, арил, гетерил, аллил и др., в том числе функциональные группы,  $x = 1-4$ ,  $m = 2, 3$ .  $X^- = [\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{NO}_2]^-$ ,  $[\text{SO}_4]^{2-}$ ,  $[\text{AlkSO}_3]^-$ ,  $[\text{ClO}_4]^-$ ,  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ,  $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{AlCl}_4]^-$ ,  $[\text{AlBr}_4]^-$ ,  $[\text{AlH}_4]^-$ ,  $[\text{AlCl}_3\text{Et}]^-$ ,  $[\text{BR}_4]^-$ ,  $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{M}(\text{CO})_n]^-$

Особый интерес представляют методики синтеза, в которых не используются галогенсодержащие соединения, в частности хлориды, так как очистка ИЖ от примесей хлора, резко ухудшающего их свойства в электрохимиче-

ских процессах и в каталитических реакциях, особенно катализируемых комплексами металлов, представляет собой важнейшую и сложнейшую задачу. Для очистки ИЖ от хлоридов используются электрохимические методы, ионный обмен на подходящих анионитах, однако наиболее важным является выбор метода синтеза без использования хлорсодержащих исходных соединений.

Отмечены ИЖ, обладающие ярко выраженными кислотными свойствами и стабильные по отношению к влаге. Известно, что основным недостатком металлгалогенидных ИЖ, например, на основе хлорида алюминия, является их гигроскопичность, что осложняет их получение и практическое использование. Получены ИЖ на основе хлоридов цинка и олова, устойчивые к влаге, за счет использования аммонийных солей с функциональными группами в боковой (алкильной) цепи.

Определенный интерес представляют и фосфатные ИЖ с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Речь идет не только о хорошо изученных (кстати, не совсем оправдавших возлагавшиеся на них надежды) гексафторфосфатах, но и об ионных жидкостях с анионом  $\text{PO}_4^{3-}$  и с полиаммонийными макроциклическими катионами.

В последние годы все более широко исследуются фосфониевые ионные жидкости с катионом  $\text{R}_4\text{P}^+$  (где R – алкил, арил и др.).

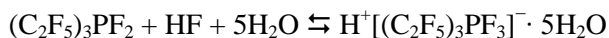
Серьезной проблемой при синтезе ионных жидкостей, особенно в отсутствие растворителя, является выделение значительного количества тепла, например, в экзотермической реакции взаимодействия галогенидов алкиламмония и галогенидов металла. С целью смягчения условий процесса приготовления ионных жидкостей и устранения возможности образования примесей, ухудшающих качество продукта, в ряде работ синтез проводили в микроволновых печах или в условиях обработки ультразвуком. При этом возрастал выход продукта реакции, сокращалось время процесса, снижалось содержание примесей в продукте, а в ряде случаев удавалось вообще избежать стадии очистки ионной жидкости.

**Синтез ИЖ с FAP-анионами.** Природа аниона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность и вязкость. Полярность, а также гидрофильность или гидрофобность ИЖ можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион; каждый новый анион и катион дает дополнительные возможности для варьирования свойств ИЖ.

Широко известные ИЖ с гидрофобным гексафторфосфат-анионом или гидрофильным тетрафторборат-анионом не устойчивы к гидролизу, особенно при повышенной температуре. Свойства ИЖ можно улучшить, применяя новое поколение анионов, разработанных фирмой Merck. Например, ИЖ с анионом трис(перфторалкил)трифторфосфат (FAP-анион) проявляют исключительно высокую стабильность к гидролизу по сравнению с гидролитически нестабильным анионом  $[\text{PF}_6]^-$ .

Нестабильность гексафторфосфата обусловлена возможностью протонирования по атому фтора в протонных средах. В результате этого процесса появляется возможность элиминирования HF с последующим гидролизом водой. Для устранения этого недостатка анионов гексафторфосфатов замена нескольких атомов фтора гидрофобными перфторалкильными группами является перспективным методом повышения стабильности фторфосфатов к гидролизу.

Получение ИЖ с FAP-анионом основано на использовании трис(перфторалкил)трифторфосфорной кислоты (HFAP) или ее солей. (HFAP) может быть получена не только в воде, но и в органических растворителях, например, в спиртах или диалкиловых эфирах, или других растворителях, способных сольватировать протон.



I

II

Водный раствор кислоты II устойчив при комнатной температуре в течение длительного времени и может быть использован в качестве удобного



исходного вещества для получения различных ионных жидкостей и электропроводящих солей, содержащих FAP-анион.

***Синтез новых перспективных ИЖ с парамагнитными свойствами.***

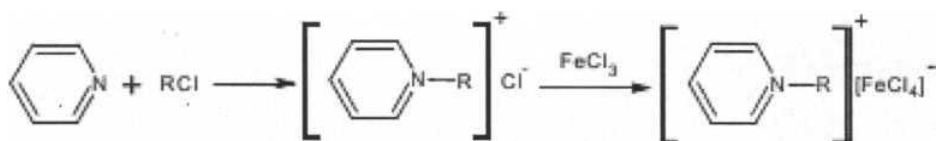
Недавно обнаружены новые свойства ИЖ, полученных на основе 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и хлорида железа (III), которые получили название магнитные ионные жидкости (МИЖ).

МИЖ обладают всеми основными свойствами ИЖ и сильной магнитной восприимчивостью, поэтому, используя магнитное поле, их можно обратно вернуть из реакционной системы и использовать повторно.

Синтезированы новые МИЖ на основе алкилпиридиний хлоридов и хлорида железа, различающиеся длиной алкильного радикала. Исходные четвертичные соли пиридиния получены кватернизацией пиридина алкилхлоридами без растворителя при 120°C в течение 7-10 часов. Соединения очищены перекристаллизацией из ацетона, строение подтверждено данными ИК-спектров.

МИЖ получены двумя способами: твердофазной реакцией алкилпиридинийхлоридов с гексагидратом хлорида железа (III) и в растворителе (ацетон).

Общая схема получения МИЖ:



R: C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>.

Синтезированные жидкости представляют собой темно-зеленые либо темно-коричневые вязкие однородные гидрофильные жидкости, смешивающиеся с водой и полярными органическими растворителями (спирт, ацетон) в любых соотношениях и не смешивающиеся с неполярными (бензол, гексан).

### **3.2.3. ИЖ в химическом анализе**

В аналитической химии ИЖ используют сравнительно недавно для жидкость-жидкостной экстракции ионов металлов и органических соединений; экстракционно-спектрофотометрического и экстракционно-вольтамперометрического определения аминокислот, фенолов, аминов, катехоламинов, дикетонов, ряда аналитических реагентов; хроматографического разделения и определения органических соединений; электрофоретического разделения белков, многогалогенированных фенолов, положительно заряженных лекарственных веществ, ионов металлов, ДНК; в мицеллярной электрокинетической хроматографии, в ряде электрохимических сенсоров.

В биотехнологии в последнее десятилетие ИЖ применяли преимущественно в препаративных целях в качестве среды для проведения реакций органического синтеза с участием ферментов (как правило, липаз) в целях превращения высокополярных веществ, таких как полисахариды, аминокислоты и нуклеотиды. Указанные реакции нельзя проводить в водной среде вследствие равновесных ограничений. ИЖ также нашли применение в составе мембран с иммобилизованными липазами, через которые проводят селективный транспорт органических соединений в соответствии с градиентом концентраций веществ и их растворимостью в ИЖ. Введение ИЖ значительно облегчает транспорт к ферменту субстратов (4-феноксibuтиловой, 3-феноксипропиловой, миндальной и других кислот), позволяет сократить объем жидкой мембраны и избежать потерь фазы мембраны в атмосферу.

### **3.2.4. ИЖ в экстракции**

Исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа, электрохимии. Масштабы их использования для разделения и выделения менее значимы. При экстракции ионов ИЖ могут играть двоякую роль растворителя и, одновременно с этим, экстракционного реагента, т. к. их компоненты могут служить гидрофобными противоионами. Несмотря на эту

возможность, для экстракции ионов металлов в ИЖ практически всегда, как и в случае обычных растворителей, вводится комплексообразующий реагент с достаточной гидрофобностью; при этом используются известные реагенты, уже зарекомендовавшие себя при экстракции в обычные растворители.

В большинстве работ по экстракции в качестве ИЖ использовали гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидозолия  $\text{BMImPF}_6$ . Экстракцию ионов щелочных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) и щелочноземельных металлов ( $\text{Sr}^{2+}$ ) проводили в присутствии растворенного в ИЖ краун-эфира дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6, смесь диастереомеров), прочно связывающего стронций. В отсутствие краун-эфира экстракция незначительна, а с ним получены высокие значения коэффициентов распределения. Так, для  $\text{BMImPF}_6$   $D_{\text{Sr}} = 24$ , для бис(трифлил)имида 1-метил-3-этилимидазолия  $D_{\text{Sr}} = 1,1 \cdot 10^4$ . Последнее значение на 3–4 порядка выше, чем значения, характерные для экстракции стронция краун-эфиром в обычные растворители.

Экстракция существенно зависит от строения катионной части ИЖ. Для ИЖ на основе замещенного по  $\text{C}_2$  имидазолия извлечение всегда ниже, чем для соответствующих незамещенных аналогов. Например, метилирование  $\text{BMImPF}_6$  по  $\text{C}_2$  снижает коэффициент распределения стронция в 6 раз. Причина, по-видимому, кроется в возможности образования водородной связи между экстрагируемым соединением и «кислым» протоном при  $\text{C}_2$  незамещенного имидазолия. Важна и природа аниона ИЖ: в случае бис(трифторметилсульфонил)имида (иначе бис(трифлил)имида или  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) коэффициенты распределения несколько выше, чем в случае  $\text{PF}_6^-$ .

В случае извлечения стронция из нитратных растворов ИЖ наблюдается несоответствие экстракции в ИЖ классическому механизму экстракции в обычные растворители, включающему извлечение ионного ассоциата или нейтрального координационно-сольватированного соединения общей формулой  $\text{Sr}(\text{ДЦГ18К6})(\text{NO}_3)_2$  (разница между двумя этими вариантами только в наличии или отсутствии непосредственной координации нитрат-ионов к металлу). Такой механизм подразумевает, что извлечение стронция должно

возрастать с увеличением концентрации нитрат-иона в водной фазе. Однако экспериментально наблюдается обратное: извлечение падает. Более того, переход от азотнокислых к хлоридным или сульфатным средам практически не сказывается на извлечении стронция, то есть анионы водной фазы явно не участвуют в образовании экстрагирующегося соединения. Это возможно в случае катионообменной экстракции: катионный комплекс стронция с краун-эфиром переходит в органическую фазу, вытесняя эквивалентное количество катионной составляющей ИЖ в воду.

Это не означает полной невозможности извлечения ионного ассоциата или координационно-сольватированного соединения. Действительно, впоследствии оказалось, что такой альтернативный механизм реализуется, но для других ИЖ, причем эффективность экстракции при этом снижается. При удлинении алкильной цепочки катиона метилалкилимидазолия в ионных жидкостях на основе аниона бис(трифлил)имида механизм экстракции стронция в присутствии ДЦГ18К6 постепенно меняется с катионообменного на экстракцию ионных асоциатов. С удлинением радикала гидрофобность катиона ИЖ растет и вероятность его вытеснения в воду при ионном обмене снижается.

В табл. 63 приведены степени извлечения  $R$  нитрата и стронция для ИЖ с различными алкильными заместителями (при ионообменной экстракции степень извлечения нитрата должна быть равна нулю, при экстракции ионного ассоциата должна соответствовать степени извлечения металла).

Таблица 63. Степени извлечения нитрата и стронция для ИЖ с различными алкильными заместителями

	$R_{Sr}, \%$	$R_{NO_3^-}, \%$
$C_5$	96,5	9
$C_6$	82,6	16,1
$C_8$	39,0	20,9
$C_9$	20,2	20,0

Для экстракции щелочных металлов с краун-эфирами в ИЖ, видимо, действуют те же закономерности. Так, показано, что на извлечение  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,

$K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  в виде комплексов с ДЦГ18К6 не влияет анионный состав водной фазы (ИЖ – гексафторфосфаты метилалкилимидазолия, от бутил- до нонилпроизводного; при удлинении алкильной цепочки извлечение снижается). Селективность экстракции обычна для краун-эфиров:  $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$ . С ростом концентрации нитрата натрия содержание воды в ИЖ снижается, а с увеличением концентрации азотной кислоты – сначала снижается, а затем (при концентрациях 1-10 М) увеличивается.

Опубликованы данные о распределении катионов кадмия, кобальта, никеля, железа (III) между  $BMImPF_6$ ,  $C_6MImPF_6$  и водой в присутствии органических реагентов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН). Как и в случае обычных растворителей, извлечение сильно зависит от pH; коэффициенты распределения увеличиваются на 2 порядка в интервале pH от 1 до 13. Это позволяет извлекать ионы металлов из щелочных водных растворов, а экстрагировать кислыми.

Сравнение экстракции комплексов  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  с дитизоном типичным растворителем хлороформом и гексафторфосфатом 1-бутил-3-метилимидазолия показало, что для всех катионов кривые экстракции в ИЖ смещены в более кислую область относительно соответствующих кривых экстракции в хлороформ. Извлечение в ИЖ более эффективно, т. к. сдвиг  $pH_{50}$  в более кислые водные среды предотвращает осложнения, вызванные гидролизом, полимеризацией, процессами оксоляции (образование мостиковых неэкстрагирующихся структур) катионов металлов.

Ионы двухвалентных ртути и кадмия экстрагировали специально синтезированными ИЖ на основе катионов алкилимидазолия с дополнительными комплексообразующими группами – тиоэфирной, тиокарбамидной и карбамидной. Коэффициенты распределения для ртути всегда несколько выше, чем для кадмия. Для катиона ртути экстракция уменьшается в следующем ряду ИЖ, содержащих функциональные группы: карбамид > тиокарбамид с объемным алкильным заместителем > тиоэфир > тиокарбамид; для кадмия:

тиокарбамид с объемным алкильным заместителем > тиоэфир > карбамид > тиокарбамид.

Такой подход – создание специализированных комплексообразующих ИЖ вместо использования комбинации ИЖ + комплексообразующий реагент – имеет свои достоинства и недостатки. Он подразумевает удорожание и без того не очень дешевых растворителей. Это, однако, может быть не столь критичным в ряде технологических задач, где часто требуется не допускать потерь экстракционного реагента из фазы органического растворителя: совмещение двух функций «в одной молекуле» может здесь оказаться весьма выгодным.

Экстракция органических соединений в ИЖ исследована лучше, чем ионов металлов. Изучено распределение ряда ароматических соединений (анилин, фталевая, 4-гидроксibenзойная, салициловая, бензойная кислота, бензол, хлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 4,4'-дихлорбифенил) между ИЖ  $\text{BMImPF}_6$  и водой при  $\text{pH} = 1,77, 6,54$  и  $11$  ( $\text{NH}_3$ ). Сравнение с данными о распределении соответствующих соединений в системе  $n$ -октанол – вода показало, что в случае ИЖ коэффициенты распределения обычно на порядок ниже.

Для ионизирующихся соединений максимум извлечения соответствует незаряженным (молекулярным) формам соединений. Такое поведение зафиксировано и для распределения красителя тимолового синего между водой и  $\text{BMImPF}_6$ : извлечение максимально в кислой области, где доминирует нейтральная форма. Поскольку ионные формы тимолового синего окрашены по-разному (нейтральная – красная, анион – желтый, дианион – синий), распределение удастся наблюдать визуально. Удлинение алкильного радикала в катионе ИЖ приводит к существенному росту извлечения всех форм, в том числе, что любопытно, и дианиона. Так, для ИЖ с октильным радикалом синяя форма ( $\text{pH} 14$ ) распределяется поровну между водой и ИЖ (для обычной бутильной ИЖ  $\lg D < -1$ ).

Таблица 64. Степени извлечения органических соединений в BMImPF<sub>6</sub> в оптимальных условиях

Соединение	R, %	Соединение	R, %
Фенол	79	1-Нафтиламин	94
4-Нитрофенол	87	о-Толуидин	90
2,4-Динитрофенол	90	8-Гидроксихинолин	86
2,6-Динитрофенол	91	1-Нитрозо-2-нафтол	96
Пикриновая кислота	91	Диметилглиоксим	65
4-Хлорфенол	96	Ацетилацетон	68
1-Нафтол	95	Бензоилацетон	98
2-Нафтол	93	Салициловая кислота	87
Пирокатехин	58	Адреналин	11
Резорцин	20	Добутамин	78
Анилин	80		

Исследована экстракция органических соединений различных классов BMImPF<sub>6</sub> (и, в меньшей степени, в другие ИЖ). Изучено распределение фенолов (нитро-, хлорфенолов, нафтолов, полифенолов), кетонов (ацетилацетон, бензоилацетон), кислот (салициловая кислота), аминов (анилин, нафтиламин, о-толуидин) и катехоламинов (адреналин, добутамин), органических реагентов (8-гидроксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, диметилглиоксим) при концентрациях экстрагируемых соединений в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  М и времени установления экстракционного равновесия не более 15 мин (табл. 64).

Экстракция большинства изученных фенолов наиболее эффективна в области  $pH < pK_a$ , что свидетельствует об извлечении нейтральных форм. 4-Нитрофенол, 2,4- и 2,6-динитрофенолы, пикриновая кислота, 4-хлорфенол, 1- и 2-нафтолы экстрагируются в ионную жидкость количественно (степени извлечения превышают 90% при соотношении объемов органической ( $K_o$ ) и водной ( $K_v$ ) фаз  $K_o/K_v$  равном 1/3). Для незамещенного фенола и полифенолов значения степеней извлечения ниже, что, вероятно, объясняется высокой гидрофильностью этих соединений. По этой же причине невелики и степени извлечения резорцина, пирокатехина, а также диметилглиоксима.

8-Гидроксихинолин и 1-нитрозо-2-нафтол экстрагируются количественно при  $pH = 6-9$  и  $1-9$  соответственно в молекулярной форме, как и ами-

носоединения (анилин, нафтиламин, о-толуидин) из щелочных водных растворов.

Неожиданно некоторые соединения, в частности катехоламины и аминокислоты, хорошо извлекаются в  $\text{BMImPF}_6$  не в молекулярной, а в катионной форме. Так, адреналин и добутамин извлекаются в ионной форме в области  $\text{pH}=1-7$ . Различие механизмов экстракции позволяет влиять на селективность. Так, аминокислоты или катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов (для экстракции которых в нейтральной форме нужны более щелочные среды).

Практически важна экстракция аминокислот, которые экстрагируются в ионную жидкость в присутствии краун-эфира ДЦГ18К6, причем области максимальной экстракции соответствуют интервалам существования аминокислот в виде катионов. При концентрациях аминокислот  $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  М и ДЦГ18К6 выше 0,05 М экстракция количественная. Для аминокислот Trp, Leu, Gly, Ala соотношение аминокислота : ДЦГ18К6 в экстрагирующемся соединении составляет 1:1, для Lys и Arg на одну молекулу лизина или аргинина приходится две молекулы краун-эфира (при  $\text{pH}=2$  основная часть этих аминокислот присутствует в растворе в виде двухзарядных катионов). При отсутствии в системе анионов-партнеров противоионами катионам аминокислоты в органической фазе служат собственные анионы ионной жидкости –  $\text{PF}_6^-$ . Изучение экстракции из хлороводородных и азотнокислых растворов показало, что дополнительные анионы водной фазы на экстракцию не влияют.

Ввиду того, что в отсутствие ДЦГ18К6 экстракция аминокислот незначительна, его роль как комплексообразующего реагента бесспорна. Очевидно, в ионной жидкости, как и в обычном растворителе, осуществляется взаимодействие между протонированной аминогруппой аминокислоты и кислотосодержащим кольцом краун-эфира за счет образования водородных связей. Экстракция описывается обменной реакцией, в результате которой кати-



он комплекса аминокислоты с краун-эфиром переходит в органическую, а канион бутилметилимидазолия – в водную фазу.

Применение ионных жидкостей позволило добиться практически количественного извлечения аминокислот (даже для глицина и других весьма гидрофильных аминокислот). Аминокислоты количественно реэкстрагируются щелочными водными растворами с  $\text{pH} > 9$ . Экстракционную систему на основе ИЖ успешно применяли для извлечения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства. Метод выгодно отличается от экстракции в обычные растворители – время достижения равновесия не превышает 15 мин, эффективность извлечения из растворов сложного состава велика, кроме того, исключается образование эмульсий.

Исследована экстракция фенола, п-нитрофенола, резорцина, анилина, добутамина, адреналина в другие ИЖ – соли метилированного по C(2) аналога бутилметилимидазолия  $\text{BM}_2\text{Im}^+$  и трифлилимиды  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ . Установлено, что извлечение всегда падает в следующем ряду:



Учитывая, что трифлилимидные ИЖ заметно менее вязкие, чем гексафторфосфатные и не подвержены гидролизу, они наиболее перспективны для экстракции.

Экстракция в ИЖ уже имеет аналитическое применение, в частности, уникальная электропроводность этих растворителей позволяет проводить электрохимическое определение экстрагированных соединений непосредственно в экстракте, без добавления фонового электролита или реэкстракции. Разработаны методы гибридного экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов и фенолов.

Таким образом, ионные жидкости – высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить обычные, несмешивающиеся с водой разбавители. По отношению к нейтральным органическим соединениям они ведут себя подобно сложным эфирам и замещенным ароматическим углеводородам. Особенность ИЖ – способность к ионообменной экс-

тракции, особенно катионов. Такая экстракция обычно отличается весьма высокой эффективностью. Причины, по которым некоторые ионизирующиеся соединения экстрагируются в основном в нейтральном виде, а другие – по механизму ионного обмена, пока недостаточно ясны. В сочетании с подходящими органическими комплексообразующими реагентами ИЖ обеспечивают экстракцию ионов металлов; при этом катионные комплексы часто извлекаются без противоиона по ионообменному механизму. Масштабное внедрение экологичных ИЖ в практику экстракции пока сдерживает экономический фактор – их высокая стоимость.

## Библиография

1. Альбертсон П. О. Разделение клеточных частиц и макромолекул. – М., 1974. – 382 с.
2. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Жидкостная экстракция в системе водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 273, № 1. – С. 107–110.
3. Леснов А. Е., Денисова С. А., Кудряшова О. С. и др. Применение расслаивающихся систем вода – поверхностно-активное вещество – высаливатель для целей экстракции // Журн. приклад. химии. – 2010. – Т. 83, № 8. – С. 1379–1382.
4. Петров Б. И., Леснов А. Е., Денисова С. А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журн. аналит. химии. – 2015. – Т. 70, № 6. – С. 563–576.
5. Аналитическая химия в 3-х т.: т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / под. ред. Л. Н. Москвина. М. : Академия, 2008. – 304 с.
6. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. – М. : Химия, 1982. – 288 с.
7. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М. : Химия, 1986. – 151 с.
8. Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. – М. : Наука, 1988. – 268 с.
9. Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л. : Химия, 1991. – 256 с.
10. Золотов Ю. А. Методы концентрирования и разделения. – М. : Высш. шк., 1991. – 312 с.
11. Москвин Л. Н., Родинков О. В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – СПб. : Интеллект, 2011. – 352 с.

12. Вержбицкий Ф. Р. Структурная теория растворимости веществ в жидкостях. – Пермь : ПГУ, 2005. – 266 с.
13. Лобанов Ф. И. Экстракция неорганических соединений расплавами неорганических веществ. Итоги науки и техники. Неорг. химия. Т. 7. – М. : ВИНТИ., 1980. – 84 с.
14. Фомин В. В. Химия экстракционных процессов. – М. : Атомиздат, 1960. – 166 с.
15. Колемэн К., Браун К., Мур Дж., Крауз Д. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. – М. : ИЛ, 1961.
16. Даймонд Р. М., Так Д. Г. Экстракция неорганических соединений. – М. : Госатомиздат, 1962. – 89 с.
17. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. – М. : Химия, 1966. – 724 с.
18. Броунштейн Б. И., Железняк А. С. Физико-химические основы жидкостной экстракции. – М.-Л. : Химия, 1966. – 318 с.
19. Шмидт В. С. Экстракция аминами. – М. : Атомиздат., 1980. – 264 с.
20. Ягодин Г. А., Каган С. З., Тарасов В. В., Очкин А. В., Синегрибова О. А., Сергиевский В. В., Выгон В. Г. Основы жидкостной экстракции / под. ред. Г. А. Ягодина. – М. : Химия, 1981. – 400 с.
21. Гиндин Л. М. Экстракционные процессы и их применение. – М. : Наука, 1984. – 144 с.
22. Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе. – М. : МГУ, 1988. – 82 с.
23. Пятницкий И. В., Франковский В. А., Алейнова А. П. Применение трехфазных экстракционных систем в анализе // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 7. – С. 3–16.
24. Мойски М., Глюх И. Свойства и применение трехфазных экстракционных систем // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 4. – С. 359–373.
25. Herrero M., Mendiola J. A., Cifuentes A., et al. Supercritical fluid extraction : recent advances and applications // Journal of Chromatography. A. – 2010. – Т. 1217, № 16. – С. 2495–2511.

26. Моррисон Д., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. – Л. : Госхимиздат, 1960. – 311 с.
27. Розен А. М. Физическая химия экстракционных равновесий / Экстракция. Теория, применение, аппаратура. – М. : Госатомиздат, 1962. – Вып. 1. – С. 6–87.
28. Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракция металлов ацилпиразолонами. – М. : Наука, 1977. – 144 с.
29. Петров Б. И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 11. – С. 2051–2077.
30. Дегтев М. И. Химия экстракции металлов производными пиразолона : дис. ... д. х. н. – Пермь : Пермск. ун-т, 1996. – 288 с.
31. Леснов А. Е. Экстракционные равновесия в системах различных типов, содержащих производные пиразолона : дис. ... д. х. н. – Пермь, 2004. – 338 с.
32. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / под ред. С. И. Гусева. – Пермь, 1974. – 280 с.
33. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – М. : Химия, 1981. – 488 с.
34. Пятницкий И. В., Симоненко В. И. Разделение титана (IV) и ванадия (IV) экстракцией хлороформным раствором  $\alpha$ -броммасляной кислоты, содержащим 1-фенил-3-метилпиразолон-5 и фотометрическое определение титана в экстракте // Журн. аналит. химии. – 1977. – Т. 32, № 2. – С. 391–393.
35. Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. – М. : АН СССР, 1960. – 450 с.
36. Uzoukwu Bieluonwu A. Synthesis and characterization of cobalt (II) complexes with some 4-acyl derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazolone-5 // Synth. and React. Inorg. and Metal-Org. Chem. – 1993. – V. 23, № 7. – P 1087–1095.
37. Navratil O., Smola J. The extraction of zinc with the aid of 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1971. – V. 36, № 10. – P. 3549–3553.

38. Mickler W., Uhlemann E. Liquid-liquid extraction of copper with 4-acylpyrazol-5-ones // *Separ. Sci. and Technol.* – 1994. – V. 29, № 7. – P. 931–934.
39. Akama Y., Yokota H., Sato K., Nakai T. Studies on extraction of manganese (II) with 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolone // *Talanta*. – 1986. – V. 33, № 3. – P. 288–290.
40. Brunette J. P., Lakkis Z., Lakkis M., Leroy M. J. F. Extractions of magnesium and lithium from chloride medium as 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-onato-anionic complexes // *Solv. Extr. and Ion Exch.* – 1984. V. 2, № 7–8. – P. 1009–1020.
41. Salen M. I., Ahmad M., Darus H. Solvent extraction of lanthanum, europium (III) and lutetium (III) with fluorinated 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolones into chloroform // *Talanta*. – 1990. – V. 37, N 7. – P. 757–759.
42. Dong Xue-Chang, Lu Wen, Zhang Shu-Gui, Peng Li, Zheng Quan. Синтез ряда 4-(метокси замещенных бензоил)-1-фенил-3-метилпиразол-5-она, их характеристика и использование в качестве экстрагента урана (VI) // *Chem. J. Chin. Univ.* – 1993. – V. 14, № 9. – P. 1239–1243.
43. Mukai Hiroshi, Umetani Shigeo, Matsui Masakazu. Steric effect of ortho substituents of 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones on the synergic extraction of scandium and lanthanum with tri-n-octylphosphine oxide // *Solv. Extr. and Ion Exch.* – 2003. – V. 21, № 1. – P. 73–90.
44. Arora H. C., Rao G. N. Solvent extraction of metals with 4-dinitrobenzoyl-2,4-dihidro-5-methyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-one // *Solv. Extr. and Ion Exch.* – 1983. – V. 1, № 4. – P. 755–764.
45. Umetani Shigeo, Kawase Yusuke, Le Qugen T. H., Matsui Masakazu. Acylpyrazolone derivatives of high selectivity for lanthanide metal ions: effect of the distance between the two donating oxygens // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2000. – № 16. – P. 2787–2791.

46. Lakkis Mohamad, Lakkis Zeinab, Goets-Grandmont Genevieve J., Brunnette Jean-Pierre. Extraction of cobalt (II) with mixtures of 4-acylpyrazol-5-ols and aliquat 336 in toluene: effect of the pyrazolo substituents // *Monatsh. Chem.* – 1991. – V. 122, № 1-2. – P. 9–15.
47. Петрухин О. М. Координационная химия и экстракция нейтральных комплексов металлов / *Химия экстракции.* – Новосибирск : Наука, 1984. – С. 112–131.
48. Семенов С. А. О количественной интерпретации принципа жестких и мягких кислот и оснований // *Журн. неорг. химии.* – 1991. – Т. 36, № 3. – С. 787–791.
49. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. – М. : Мир, 1994. – С. 159-162.
50. Алимарин И. П., Петрухин О. М., Багреев В. В. Общая теория экстракции хелатов / *Теория и практика экстракционных методов.* – М. : Наука, 1985. – С. 5–40.
51. Леснов А. Е., Денисова С. А. Гель-экстракция поверхностно-активными веществами // *Вестник Пермского университета. Серия Химия.* – 2014. Вып. 1 (13). – С. 79–93.
52. Ермолаева Т. Н. Закономерности образования экстракционных систем на основе растворителей, смешивающихся с водой // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 1998. – Т. 41, вып. 2. – С. 131–134.
53. Петров Б. И., Егорова Л. С., Комиссарова С. Н. Физико-химический анализ тройной системы вода – ортофосфорная и трихлоруксусная кислоты // *Известия Алтайского ун-та.* – 1996. – № 1 (1). – С. 75–76.
54. Пичугин А. А., Тарасов В. В. Суперкритическая экстракция и перспективы создания новых бессточных процессов // *Успехи химии.* – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2412–2421.
55. Самсонов М. Д., Шадрин А. Ю., Шафиков Д. Н., Куляко Ю. М., Мясоедов Б. Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция в современной радиохимии // *Радиохимия.* – 2011. – Т. 53, № 2. – С. 97–106.

56. Самсонов М. Д., Трофимов Т. И., Куляко Ю. М., Маликов Д. А., Мясоедов Б. Ф. Сверхкритическая флюидная экстракция редкоземельных элементов, тория и урана из монацитового концентрата и фосфогипса с использованием диоксида углерода, содержащего трибутилфосфат и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту // Сверхкритические флюиды : теория и практика. – 2015. – Т. 10, № 2. – С. 40–50.
57. Газизов Р. А. и др. Практикум по основам сверхкритических флюидных технологий: учебное пособие. – Казань : ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”, 2010. – 452 с.
58. Залепугин Д. Ю., Тилькунова Н. А., Чернышова И. В., Поляков В. С. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов // Сверхкритические флюиды : теория и практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–51.
59. Глазков И. Н., Ревельский И. А., Кузякин С. В., Кузнецов М. П., Богданов А. А., Мартынов А. А., Ефимов И. П., Золотов Ю. А. Сверхкритическая флюидная экстракция и ее применение для определения ультрамалых содержаний органических веществ в различных средах // Сверхкритические флюиды : теория и практика. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 52–65.
60. Ojeda C. B., Rojas F. S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: an overview // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 3941, № 3. – P. 759–782.
61. Ojeda C. B., Rojas F. S. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of ions: recent trends and applications // Microchimica Acta. 2012. – V. 177, № 1-2. – P. 1–21.
62. Tagashira Shoji, Kimoto Sakurako, Nozaki Koji, et al. Surfactant gel extraction of gold (III), palladium (II), platinum (II) and lead (II) as thiourea-complexes // Analytical Sciences. – 2009. – V. 25, № 5. – P. 723–726.
63. Нифантьева Т. И., Матоушова В., Адамцова З. и др. Двухфазные водные системы на основе полиэтиленгликоля и неорганических солей // Высокомол. соединения. – 1989. – Т. (А) 31, № 10. – С. 2131–2135.



64. Rogers R. D., Bond A. H., Bauer C. B. Aqueous biphasic systems for liquid-liquid-extraction of f-elements utilizing polyethylene glycols // Separation science and technology. – 1993. – Т. 28, № 1. – P. 139–153.
65. Rogers R. D., Bond A. H., Bauer C. B. Metal-ion separations in polyethylene glycol-based aqueous biphasic systems // Separation science and technology. – 1993. – Т. 28, № 5. – P. 1091–1126.
66. Розен А. М., Николотова З. И., Карташева Н. А. Экстракция в системах с двумя несмешивающимися водными фазами на основе полиэтиленгликоля и соли-фазообразователя как пример равновесий с диссоциацией в обеих фазах // Радиохимия. – 1993. – Т. 35, № 6. – С. 49–62.
67. Murakami Yoshiko, Kajii Akihiro, Sasaki Yoshiaki, et al. An X-ray study of the surfactant gel extraction method separation mechanism and its application to separate nickel (II) from copper (II) and as ammine-complexes using the anionic surfactant SDS // Solvent extraction research and development – Japan. – 2010. – V. 17. – P. 237–242.
68. Nakai T, Murakami Y, Sasaki Y, et al. The ion-pair formation between dodecylsulfate and ammine-complexes of copper (II), nickel (II), zinc (II), palladium (II) and platinum (II), and the extraction behavior of the ammine-complexes by using sodium dodecylsulfate // Talanta. – 2005. – V. 66, № 1. – P. 45–50.
69. Teng Hongni, Li Ning, Zhu Xixi, et al. Extraction separation of BSA in aqueous two-phase systems of anionic and cationic surfactant mixtures // Journal of dispersion science and technology. – 2011. – V. 32, № 6. – P. 829–833.
70. Murakami Yoshiko, Dobashi Yu, Sasaki Yoshiaki, et al. The separation of platinum (II), palladium (II) and rhodium (III) by surfactant gel extraction and an abnormal dependence of metal concentrations on the extractability of chloro-complexes into the cationic surfactant phase // Solvent extraction research and development – Japan. – 2008. – V. 15. – P. 121–126.

71. Dobashi Yu, Murakami Yoshiko, Fujiwara Isamu, et al. The separation of platinum (II) and palladium (II) by surfactant gel extraction (part II) // Solvent extraction research and development – Japan. – 2009. – V. 16. – P. 133–138.
72. Кудряшова О. С., Бортник К. А., Чухланцева Е. Ю., и др. Растворимость в системах вода – катамин-АБ – хлориды щелочных металлов или аммония // Журнал неорганической химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 290–293.
73. Леснов А. Е., Денисова С. А., Чухланцева Е. Ю., Заболотных С. А., Останина Н. Н. Гель-экстракция тиоцианатных комплексов металлов в расслаивающихся системах “вода – катамин АБ – хлорид калия” и “вода – оксифос Б – сульфат аммония” // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23, № 4. – С. 361–366.
74. Петров Б. И. Экстракционные системы различных типов с антипирином, диантипирилалканами и их использование в аналитической химии / Дис.... докт. хим. наук. – Пермь, 1987. – 412 с.
75. Шляпников Д. С. Разделение фаз и комплексообразование в системе  $H_2O - SO_2$  – иодид N-метилпиридиния // Журн. общей химии. – 1970. – Т. 40, № 5. – С. 956–960.
76. Шляпников Д. С. Разделение жидких фаз и распределение металлов в системах  $H_2O - SO_2$  – иодистые N-алкилпиридинии // Докл. АН СССР. – 1977. – Т. 236, № 6. – С. 1434–1437.
77. Золотов Ю. А. Ионные жидкости // Журн. аналит. химии. – 2012. – Т. 65, № 5. – С. 451–452.
78. Visser A. E., Swatlovsky R. P., Griffin S. T. Liquid-Liquid Extraction of metal ions in RTIL // Separ. Sci. Technol. – 2001. – V. 36, № 3. – P. 758–804.
79. Rogers R. D. Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry / Eds. R. D. Rogers: ACS Symposium Series 818, American Chemical Society. – Washington, D.C., 2002. – 488 p.
80. Плетнев И. В., Смирнова С. В., Хачатрян К. С., Зернов В. В. Применение ионных жидкостей в экстракции // Российский химич. журн. – 2004. – Т. 48, № 6. – С. 51–58.

81. Dietz M. L. Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand? // *Separ. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 41, № 10. – P. 2047–263.
82. Мугинова С. В., Галимова А. З., Поляков А. Е., Шеховцева Т. Н. Ионные жидкости в ферментативном катализе и биохимических методах анализа: возможности и перспективы // *Журн. аналит. химии.* – 2010. – Т. 65, № 4. – С. 341–362.

*Борис Иосифович ПЕТРОВ,  
Андрей Евгеньевич ЛЕШНОВ*  
**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОГО МЕТОДА**  
*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Корректор *А. А. Гришин*  
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб  
**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.  
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 12.02.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 28,93. Тираж 100 экз.  
Заказ № 096-18.  
Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии»  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.