

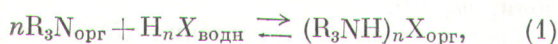
## Влияние гидратации солей аминов на экстракционное равновесие

Ю. Г. ФРОЛОВ, В. В. СЕРГИЕВСКИЙ, А. П. ЗУЕВ

УДК 542.61

Для понимания закономерностей экстракции различных редких и радиоактивных элементов растворами солей замещенных аммониевых оснований проведены детальные исследования экстракции кислот растворами аминов [1—8]. Этому вопросу уделяется большое внимание, что обусловлено проявлением аминными системами значительных отклонений от идеальности, природа которых до конца еще не выяснена [9—11].

Так, в работе Аллена [12] установлено, что при описании экстракции серной кислоты растворами три-*n*-октиламина (ТОА) в бензоле константа равновесия реакции



вычисленная без учета коэффициентов активности компонентов органической фазы, проявляет значительную зависимость от концентрации сульфата ТОА. Было высказано предположение, что это является следствием «полимеризации» соли. Однако измерения рассеяния света показали, что сульфат ТОА в бензоле мономерен [13]. Более поздние криоскопические измерения экстрактов указывают на слабую ассоциацию этой соли [14, 15], обусловленную присутствием в органической фазе воды [15]. Подобное несоответствие между результатами независимых физико-химических измерений и данными распределения отмечалось и для экстракции аминами одноосновных кислот [8, 9, 16].

При постановке настоящей работы авторы исходили из того, что вода, соэкстрагируемая с кислотами, должна оказывать значительное влияние на активность солей в органической фазе. Подтверждением этого является увеличение растворимости хлорида трилаурилами́на (ТЛА) при введении в растворы воды [17].

Давно установлено существенное влияние воды на экстракцию карбоновых кислот (см. обзор Лассетра [18]). Последующие работы [19] подтвердили значимость этого эффекта. Методика, которая обычно используется для учета роли воды в распределении карбоновых кислот, не применима к исследованным в настоящей работе системам. Действительно, в расчетах обычно используют константы устойчивости гидратов карбоновых кислот, тогда как результаты исследования распределения воды показывают [15], что в большинстве случаев образование

гидратов солей аминов постоянного состава маловероятно. Поэтому представлялось целесообразным определить активность компонентов в тройных гомогенных растворах: растворитель — соль амина — вода. Авторам не известны работы, посвященные определению влияния воды на активность солей аминов. Поэтому при проведении настоящей работы была разработана методика исследования.

## Теоретическая часть

Методы определения активности компонентов растворов основаны на решении уравнения Гиббса — Дюгема, которое для трехкомпонентного раствора можно выразить через активности компонентов:

$$n_1 d \ln a_1 + n_2 d \ln a_2 + n_3 d \ln a_3 = 0. \quad (2)$$

Здесь и далее индексы 1—3 относятся к растворителю, экстрагенту и воде соответственно.

С учетом того что дифференциал логарифма активности является полным дифференциалом от состава, это уравнение решается при постоянных  $n_1$  и  $n_2$  и переменной  $n_3$ . Последнее выполняется в том случае, если концентрация компонентов выражена в моляльностях  $m$ . Тогда

$$m_1 \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial m_3} \right)_{m_1 m_2} dm_3 + m_2 \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial m_3} \right)_{m_1 m_2} dm_3 + m_3 \left( \frac{\partial \ln a_3}{\partial m_3} \right)_{m_1 m_2} = 0 \quad (3)$$

или

$$d \ln a_2 + \frac{m_1}{m_2} d \ln a_1 + \frac{m_3}{m_2 a_3} \left( \frac{da_3}{dm_3} \right) dm_3 = 0. \quad (4)$$

Интегрируя уравнение (4) в пределах от 0 до  $m_3$ , получаем

$$\ln a_2^* = \ln a_2 - \frac{m_1}{m_2} \ln \frac{a_1^*}{a_1} - \frac{1}{m_2} \int_0^{m_3} \frac{m_3}{a_3} \left( \frac{da_3}{dm_3} \right) dm_3, \quad (5)$$

где  $a_i$  и  $a_i^*$  — активности компонента в бинарном и тройном растворах соответственно.

В достаточно разбавленном для разбавленных растворов случае подчинения распределения воды в растворы закону Генри

$$a_3 = H m_3, \quad (6)$$

где  $H$  — константа Генри, получим

$$\ln a_2^* = \ln a_2 - \frac{m_1}{m_2} \ln \frac{a_1^*}{a_1} - \frac{m_3}{m_2}. \quad (7)$$

С учетом того что степень гидратации  $h = \frac{m_3 - m_3^0}{m_2}$ , запишем уравнение (7) в виде

$$\ln \frac{a_2^*}{a_2} = -\frac{m_1}{m_2} \ln \frac{a_1^*}{a_1} - h - \frac{m_3^0}{m_2}, \quad (8)$$

где  $m_3^0$  — растворимость воды в чистом растворителе.

В пределе для системы растворитель — экстрагент

$$a_1 = N_1 \approx 1 - \frac{m_2}{m_1}, \quad (9)$$

а для тройного раствора

$$a_1^* = N_1 \approx 1 - \frac{m_2}{m_1} - \frac{m_3^0}{m_1}. \quad (10)$$

Следовательно,

$$\lim_{m_2 \rightarrow 0} -\frac{m_1}{m_2} \ln \frac{a_1^*}{a_1} = \frac{m_3^0}{m_2}, \quad (11)$$

в этом приближении уравнение (5) принимает вид

$$\ln \frac{a_2}{a_2^*} = h. \quad (12)$$

Таким образом, в предельном случае степень гидратации является количественной мерой влияния воды на изменение активности экстрагента при переходе от его бинарных растворов к растворам, насыщенным водой. Поскольку  $a_2/a_2^* = \gamma^0$ , где  $\gamma^0$  — нулевой коэффициент активности, можно записать

$$\ln \gamma^0 = h. \quad (13)$$

С помощью величины предельной степени гидратации экстрагента можно перейти от активностей, определяемых по уравнению (5) для стандартного состояния — бесконечно разбавленный раствор в сухом растворителе, к активностям относительного стандартного состояния — бесконечно разбавленный раствор экстрагента в тройной системе.

Согласно уравнению (5), для расчета активности экстрагента в трехкомпонентном растворе  $a_2^*$  необходимо экспериментально определить  $a_2 = f(m_2)$ ,  $a_1^* = f(m_2, m_3)$  и  $a_3 = f(m_2, m_3)$ . В настоящей работе первые две зависимости определяли по данным криоскопических измерений;  $a_3 = f(m_2, m_3)$  находили из зависимостей растворимости воды в органическом растворе

от ее абсолютной активности  $a_w$  в стандартном водном растворе. В качестве растворителя использовали бензол.

В данных методах исследования первый член уравнения (5), т. е.  $B_1 = \lg a_2$ , находят из решения уравнения Гиббса — Дюгема для бинарного раствора [20]. Диссоциацию солей аминов в бензоле не учитывали.

Для бензольных растворов различных солей выражение для расчета второго члена уравнения (5) имеет вид

$$B_2 = \frac{m_1}{m_2} \lg \frac{a_1^*}{a_1} = -0,0065 (\theta^* - \theta) \frac{m_1}{m_2}, \quad (14)$$

где  $\theta^*$  — понижение температуры замерзания трехкомпонентного бензольного раствора;  $\theta$  — понижение температуры замерзания раствора соли,  $m_3 = 0$ .

Третий член  $B_3$  уравнения (5) вычисляли на основании зависимостей растворимости воды  $m_3$  в растворах солей от  $a_w$ :

$$B_3 = \frac{1}{2,303m_2} \int_0^{m_3} \frac{m_3}{a_3} \left( \frac{da_3}{dm_3} \right) dm_3 = \frac{1}{2,303m_2} \int_0^{a_3} \frac{m_3}{a_3} da_3 \quad (15)$$

Он легко вычисляется в случае подчинения распределения воды закону Генри (6), (7). Известно [21, 22], что нелинейные зависимости  $m_3$  от  $a_3$  с требуемой точностью описываются уравнением

$$\ln ka_3/m_3 = \lambda m_3, \quad (16)$$

где  $k$  и  $\lambda$  — постоянные величины.

В этом случае

$$B_3 = \frac{m_3 (1 + \lambda/2m_3)}{2,303m_2}, \quad (17)$$

Значения  $B_3$  вычисляются либо по уравнению (17) с использованием предварительно определенных расчетом на ЭЦВМ величин  $\lambda$ , либо графическим интегрированием зависимости  $m_3/a_3 - a_3$ .

Таким образом, избранная комбинация методов исследования позволяет легко определять активности всех компонентов тройного раствора. К ее недостаткам следует отнести невозможность определения активности компонентов при различных температурах без замены растворителя, а также некоторое различие в температуре криоскопических и изопиестических измерений, равное обычно 1—2° С.

### Экспериментальная часть

Бензол квалификации «для криоскопии», использованный в настоящей работе, очищали перегонкой. Сульфат ТОА и нитрат ТЛА готовили по методике, описанной в работах [15, 23]. Зависимости растворимости воды в растворах солей от ее активности определяли изопиестически по ранее описанной методике [24, 25]. Температуру замерзания растворов солей, изопиестически насыщенных водой, определяли по термометру Бекмана; погрешность определения составляла  $\pm 0,003^\circ \text{C}$ .

Опыты по экстракции проводили в термостатированных (при  $6,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ ) делительных воронках. Концентрацию кислоты в фазе амина определяли по разности исходной и равновесной концентрации кислоты в водной фазе. В случае серной кислоты концентрацию определяли титрованием щелочью в присутствии фенолфталеина. Концентрацию азотной кислоты определяли по данным высокочастотной электропроводности водной фазы. Известно, что даже при малых равновесных кислотностях водной фазы экстракция азотной кислоты аминами не ограничивается образованием ее соли, а сопровождается извлечением сверхстехиометрической кислоты. В настоящей работе с целью устранения этого эффекта изучали реактстракцию азотной кислоты бидистиллированной водой из раствора нитрата ТЛА в бензоле, полученного растворением кристаллической соли.

### Обсуждение результатов

В работах, выполненных авторами ранее [24—28], установлено, что для достаточно разбавленных растворов экстрагентов зависимость гидратации от их концентрации описывается уравнением

$$C_w = C_w^0 a_w + h_1 a_w C_c, \quad (18)$$

где  $C_w^0$  — растворимость воды в чистом растворителе при  $a_w = 1$ ;  $h_1 = \frac{C_{w,1} - C_w^0}{C_c}$  — степень гидратации экстрагента при  $a_w = 1$ ;  $C_{w,1}$  — растворимость воды в растворе при  $a_w = 1$ ;  $C_c$  — концентрация соли. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что отклонения от уравнения (18) увеличиваются с ростом концентрации солей. При этом, чем больше степень гидратации соли, тем более значимы отклонения распределения воды от закона Генри. Следует отметить, что зависимости растворимости воды

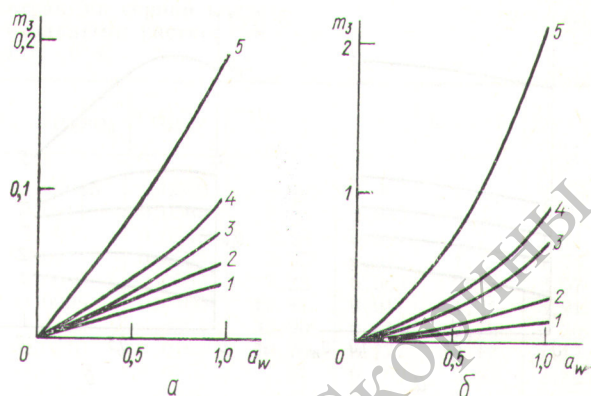


Рис. 1. Зависимость растворимости воды в растворах нитрата ТЛА (а) и сульфата ТОА (б) в бензоле от активности воды при различных концентрациях соли  $m_2^0$  ( $t = 6^\circ \text{C}$ ).

а) 1 — 0,057; 2 — 0,120; 3 — 0,190; 4 — 0,260; 5 — 0,565.  
б) 1 — 0,029; 2 — 0,059; 3 — 0,124; 4 — 0,161; 5 — 0,364.

в растворах сульфата ТОА от ее активности подобны полученным Родди и Колманом при температуре  $25^\circ \text{C}$  [41].

Весьма сложно дать однозначную интерпретацию причин отклонения распределения воды от закона Генри. Не приходится сомневаться в том, что в случае растворов сульфата ТОА введение воды приводит к ассоциации соли [45], это следует и из зависимости понижения температуры замерзания растворов от активности воды (рис. 2, б). Этот эффект для растворов нитрата ТЛА выражен в меньшей степени: величина  $\Delta\theta$  при переходе к более концентрированным растворам соли уменьшается от  $\sim 0,135$  до  $\sim 0,10^\circ$  (рис. 2, а). Подобное влияние воды на величину  $\Delta\theta$  наиболее типично для изученных авторами систем (см. рис. 6). Величина  $\Delta\theta = 0,135^\circ$  близка к значению, соответствующему появлению в растворе «свободной» воды, концентрация которой обычно принимается равной растворимости воды в чистом бензоле,  $m_3^0 = 0,025 \text{ M/кг}$  бензола. Действительно,  $\Delta\theta = K m_3^0 = 5,1 \cdot 0,025 = 0,135^\circ$ , где  $K$  — криоскопическая постоянная бензола. Однако уменьшение  $\Delta\theta$  с концентрацией соли при  $a_w = 1$  может быть следствием как уменьшения концентрации «свободной» воды, так и увеличения ассоциации соли.

Из рис. 3 видно, что вода, растворенная в органической фазе, понижает термодинамическую активность экстрагентов, причем оказываемое влияние тем больше, чем выше ее растворимость в органической фазе.

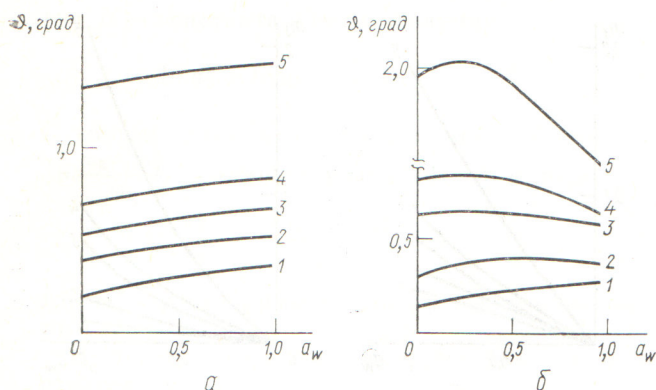


Рис. 2. Зависимость изменения температуры замерзания растворов нитрата ТЛА (а) и сульфата ТОА (б) в бензоле от активности воды. Концентрации солей те же, что и на рис. 1.

**Экстракция кислот аминами.** Эффективная константа экстракции кислот аминами

$$K = \frac{[(R_3NH)_nX]}{[R_3N]^n a_{H_nX}} \cdot \frac{\gamma_{(R_3NH)_nX}}{\gamma_{R_3N}^n} = K_{эф} \frac{\gamma_{(R_3NH)_nX}}{\gamma_{R_3N}^n}, \quad (19)$$

как отмечено выше, проявляет существенную концентрационную зависимость. До последнего времени при расчетах активности компоненты органической фазы не учитывались. Некоторые авторы считают, что наклон кривой в логарифмических координатах, выражающих зависимость концентрации кислоты в органической фазе от произведения  $[R_3N] a_{H_nX}$ , дает в любой точке среднее значение степени ассоциации соли [8, 9, 16]. Установлено, что в этих координатах для экстракции различных одноосновных кислот трилауриламином зависимости имеют «аномальный» ход [16]: тангенс угла наклона кривой возрастает, достигает бесконечного значения,

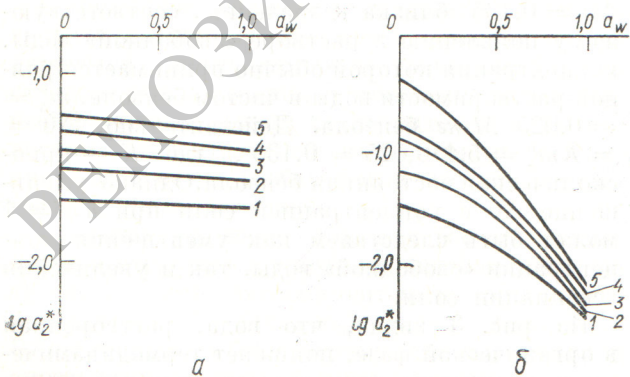


Рис. 3. Влияние воды на термодинамическую активность нитрата ТЛА (а) и сульфата ТОА (б). Концентрации солей те же, что на рис. 1.

а затем становится отрицательным. В еще большей степени подобная «аномалия» проявляется при экстракции серной кислоты растворами три-*n*-октиламина (рис. 4). В этой интерпретации наличие вертикальной асимптоты к кривым соответствует полной агрегации соли в макроколлоид или образованию новой фазы [9, 16], однако это не подтверждается данными независимых физико-химических измерений. В цитируемых работах удовлетворительного объяснения этому явлению не найдено.

При подобной интерпретации на основании данных, приведенных на рис. 4, можно было бы сделать вывод, что наличие вертикальных асимптот к кривым соответствует бесконечно большой величине константы экстракции. Это также не согласуется с экспериментальными данными. Неточный вывод об очень большой ассоциации соли обусловлен тем, что тангенс угла наклона кривых не имеет приписываемого ему физического смысла степени ассоциации соли или константы экстракции (в координатах рис. 4). Последние являются удельными величинами и равны производным лишь в случае линейных зависимостей. Наблюдаемый вид графиков в координатах  $\lg [(R_3NH)_nX] - \lg \{[R_3N] a_{H_nX}\}$  обусловлен концентрационной зависимостью эффективной константы экстракции. Таким образом, объяснение «аномальных» закономерностей экстракции кислот аминами сводится к традиционному вопросу экстракции кислот аминами: выяснению причин значительного роста величин  $K_{эф}$  с увеличением концентрации.

Коэффициенты активности  $\gamma_3$  по уравнению (5) определяются относительно стандартного состояния бесконечно разбавленные растворы экстрагентов в сухом бензоле. Для перехода в стандартное состояние бесконечно разбавленные растворы в бензоле, насыщенные водой при  $a_w = 1$ , т. е. соответствующее экстракту кислот растворами аминов, использовали соотношение (13) и величины степеней гидратации при  $a_w = 1$ , экстраполированные к бесконечно разбавленным растворам солей. Результаты расчета коэффициентов активности солей в сухих бензольных растворах и растворах, насыщенных водой, приведены на рис. 5.

Из уравнения Гиббса — Дюгема следует, что переход к реальной четырехкомпонентной органической фазе соль амина — «свободный» амин — вода — растворитель должен привести к изменениям коэффициентов активности компонентов. Однако в настоящее время расчет коэффици-

Таблица 2

Экстракция серной кислоты бензольными растворами ТОА при  $t = 6^\circ \text{C}$

$m_{(R_3NH)_2SO_4}$	$m_{R_3N}$	$\alpha_{H_2SO_4} \times 10^3$	$\gamma_3$	$K_{эф} \times 10^8$	$K \times 10^8$
0,00045	0,0580	0,488	0,992	2,75	2,73
0,0011	0,0565	2,05	0,984	1,68	1,65
0,0025	0,0545	4,83	0,977	1,75	1,71
0,0028	0,0535	5,35	0,976	1,83	1,78
0,0040	0,0507	7,22	0,962	2,46	2,07
0,0095	0,0400	13,81	0,911	4,31	3,91
0,0170	0,0255	33,90	0,814	7,73	6,30
0,0210	0,0180	70,70	0,777	9,49	7,13
0,0175	0,0830	7,21	0,800	3,53	2,82
0,0260	0,0640	9,71	0,726	6,54	4,75
0,0380	0,0400	24,50	0,628	9,69	6,10
0,0480	0,0220	73,50	0,555	13,53	7,50
0,0560	0,0101	334,0	0,497	16,49	8,18
0,0101	0,330	0,285	0,887	3,55	3,14
0,0340	0,270	0,623	0,666	7,51	5,01
0,0590	0,200	1,65	0,482	8,95	4,32
0,0890	0,130	3,38	0,355	15,62	5,53
0,110	0,0830	7,90	0,296	20,24	5,94
0,122	0,0650	11,00	0,281	26,20	7,35
0,157	0,0650	154,00	0,192	40,84	7,85
0,225	0,230	1,40	0,148	30,55	4,52
0,290	0,110	5,35	0,133	44,80	5,96

циентов активности компонентов в подобных четверных системах затруднен. Поэтому для вычисления констант экстракции использовали величины  $\gamma_3$ , определенные для тройной системы. Величины  $\gamma_{R_3N}$  принимали равными значениям в их бинарных растворах в бензоле. Средние ионные коэффициенты активности кислот в водных растворах при  $6,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$  получены интерполяцией по данным, приведенным в монографии [29].

Видно (табл. 1, 2), что величины констант  $K$ , полученные в этом приближении, в отличие от  $K_{эф}$  проявляют существенно меньшую концентрационную зависимость. Вполне удовлетворительное выравнивание величин констант показывает, что изменение коэффициентов активности компонентов при переходе к четверным растворам не слишком велико. Полученный результат позволяет сделать вывод, что отмеченные концентрационные зависимости констант экстракции в значительной степени объясняются влиянием воды на активность солей аминов.

Отметим, что в работе [30] экстракция соляной и бромистоводородной кислот трилауриламинов описана с учетом коэффициентов активности образующихся солей в их бинарных растворах. На основании результатов этой работы был сделан вывод о том, что, «несмотря на высокую концентрацию воды в органической фазе, коэффициенты активности солей не подвержены ее влиянию». Этот вывод не является общим, так как он основан на данных для сравнительно

небольшого интервала концентрации солей ТЛА, в котором их степени гидратации, по-видимому, остаются постоянными.

Взаимосвязь между степенью гидратации и активностью экстрагентов. Изложенная выше

Экстракция азотной кислоты бензольными растворами ТЛА при  $t = 6^\circ \text{C}$

Таблица 1

$m_{R_3NHNO_3}$	$m_{R_3N}$	$\alpha_{HNO_3} \times 10^3$	$\gamma_3$	$K_{эф} \times 10^6$	$K \times 10^6$
0,011	0,105	0,514	0,711	2,04	1,76
0,022	0,090	0,977	0,600	2,50	1,81
0,034	0,078	1,245	0,495	3,50	2,09
0,046	0,067	1,530	0,401	4,48	2,17
0,057	0,056	1,770	0,333	5,72	2,30
0,068	0,045	2,290	0,292	6,60	2,33
0,081	0,033	3,413	0,264	7,20	2,29
0,105	0,011	9,310	0,230	10,25	2,83
0,117	0,0022	45,782	0,216	11,36	2,89
0,224	0,085	1,770	0,156	14,90	2,81
0,235	0,029	5,286	0,126	19,22	2,92
0,328	0,0022	45,78	0,116	31,84	4,32
0,490	0,0022	45,78	0,172	18,44	3,82
0,420	0,0023	47,80	0,101	38,20	4,65
0,770	0,0023	47,80	0,075	70,05	6,30
1,200	0,0023	47,80	—	102,44	—
1,600	0,0023	47,80	—	136,6	—

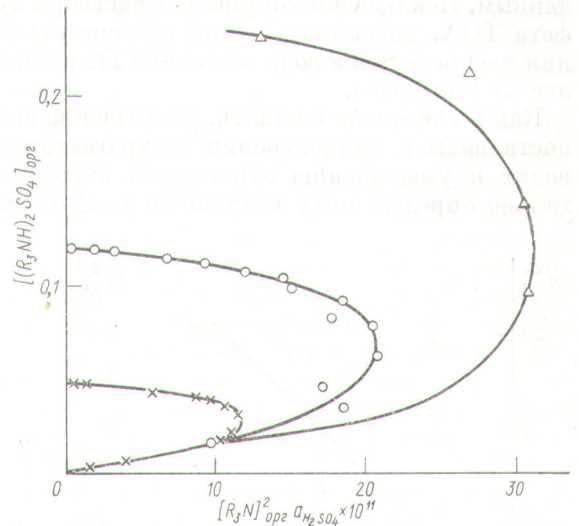


Рис. 4. Зависимость общей концентрации  $[(R_3NH)_2SO_4]_{орг}$  от  $[R_3N]_{орг}^2 \alpha_{H_2SO_4}$  для экстракции серной кислоты бензольными растворами ТОА, по данным работы [12], при исходной концентрации амина:

$\times$  — 0,1 М;  $\circ$  — 0,247 М;  $\triangle$  — 0,5 М.

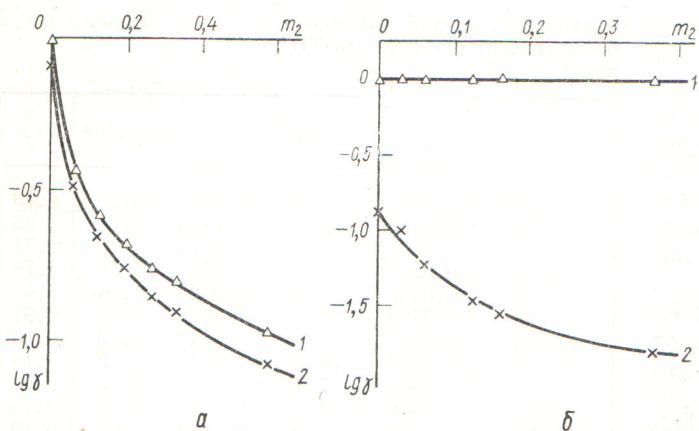


Рис. 5. Влияние воды на коэффициенты активности нитрата ТЛИА (а) и сульфата ТОА (б) для сухих (1) и влажных (2) растворов.

методика исследования была использована для экспериментальной проверки уравнения (12) на примере бензольных растворов солей замещенных аммониевых оснований с различными анионами, а также широко распространенных в экстракционной практике три-*n*-бутилфосфата (ТБФ) и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК). Полученные результаты приведены на рис. 6, из которого видно, что для большинства изученных систем уравнение (12) с хорошей точностью соответствует экспериментальным данным. Исключение составляют растворы сульфата ТОА, поскольку в этой системе отклонения распределения воды от закона Генри наиболее значительны.

Как и следовало ожидать, уменьшение активности воды и концентрации экстрагентов приводит к уменьшению отклонений экспериментально определенных величин  $\ln a_2/a_2^*$  от вычи-

сленных по уравнению (12). Таким образом, несмотря на то, что в основу вывода уравнения (12) положена весьма упрощенная модель, оно пригодно для оценки влияния воды на активность экстрагента во многих системах.

Диапазон изменения степени гидратации изученных экстрагентов достаточно велик. Максимальное понижение активности (на три порядка) в изученных авторами системах наблюдается при введении воды в растворы сульфата тетра-*n*-октиламмония. Данные, приведенные на рис. 6, подтверждают, что с термодинамической точки зрения степень гидратации является количественной мерой влияния воды на изменение активности экстрагента при переходе от его бинарных растворов к влажным. С учетом этой зависимости

можно сделать практически важный вывод: влияние воды на экстракционное равновесие наиболее существенно в тех случаях, когда степень гидратации экстрагента зависит от его концентрации.

**О влиянии воды на экстракцию солей металлов.** Помимо изучения причин значительных отклонений от закона действующих масс при экстракции кислот аминами, не менее интересным фактом является влияние степени замещения на атоме азота оснований на экстракцию солей металлов. Известно, что при экстракции из растворов одноосновных кислот извлечение солей металлов возрастает при переходе от солей первичных аминов к солям четвертичных аммониевых оснований [3]. Эта последовательность связана с ростом основности соединений в указанном ряду и, как следствие, обусловлена усилением химического средства анионов солей

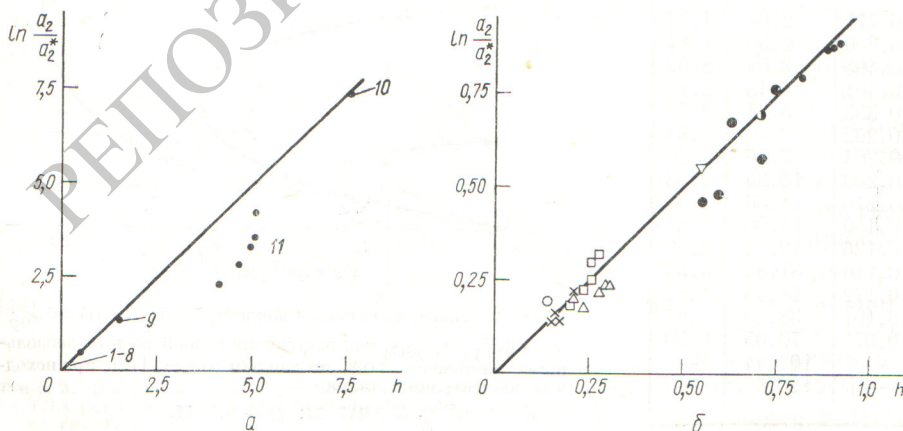


Рис. 6. Взаимосвязь между величинами  $\ln \frac{a_2}{a_2^*}$  и  $h$  различных экстрагентов в бензоле:

1 (▽) — хлорид диоктиланилина,  $m_2 = 0,058$ ; 2 (□) — ТБФ,  $m_2 = 0,114$ — $0,810$ ; 3 (△) — нитрат ТЛИА,  $m_2 = 0,057$ — $0,810$ ; 4 (·) — хлорид ТОА,  $m_2 = 0,059$ — $0,250$ ; 5 (×) — Д2ЭГФК,  $m_2 = 0,119$ — $0,692$ ; 6 (●) — бисульфат ТЛИА,  $m_2 = 0,059$ — $0,865$ ; 7 (○) — нитрат ди-*n*-нониламины,  $m_2 = 0,118$ ; 8 (⊙) — нитрат тетраоктиламмония,  $m_2 = 0,121$ ; 9 — сульфат ди-*n*-нониламины,  $m_2 = 0,121$ ; 10 — сульфат тетраоктиламмония,  $m_2 = 0,119$ ; 11 — сульфат ТОА,  $m_2 = 0,029$ — $0,364$ .

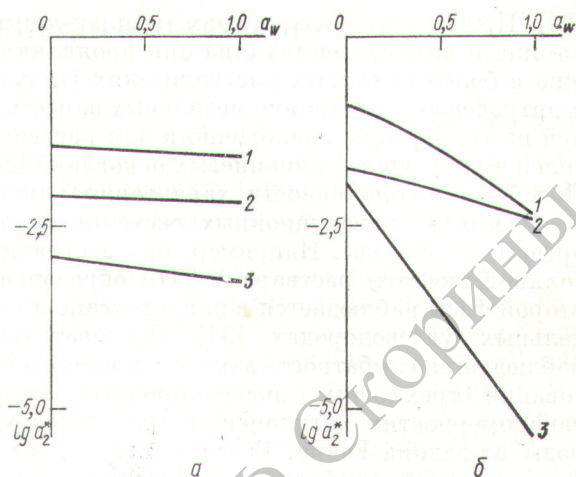
аминов к ионам металлов из-за увеличения ионности внутримолекулярной связи [31]. Наряду с этим при экстракции из растворов серной кислоты наблюдается противоположная тенденция: лучшими экстрагентами, например, сульфата уранила являются соли первичных аминов [3]. До последнего времени эти закономерности, отмеченные Флеттом в обзорном докладе [32] как «курьезные», не находят удовлетворительного объяснения.

Результаты расчета активности сульфатов и нитратов замещенных аммониевых оснований при различных активностях воды приведены на рис. 7. Видно, что в растворах, насыщенных водой при  $a_w = 1$ , сохраняется та же последовательность уменьшения активности солей, что и для безводных систем. Для сернокислых солей степень уменьшения коэффициентов их активности под действием воды выражена сильнее.

Соли аммониевых оснований и одноосновных кислот слабо гидратированы, вследствие чего ряд их реакционной способности не меняется в экстракционных системах. Степени гидратации сульфатов и, видимо, солей других многоосновных кислот на порядок превышают степень гидратации нитратов. Соответственно росту электронно-донорной способности анионов солей их гидратация при замене катиона увеличивается в ряду: вторичный, третичный, четвертичный алкиламмоний, что приводит к прогрессивному понижению термодинамической активности солей. Эти изменения больше, чем рост в том же ряду «абсолютной» реакционной способности. В результате ряд экстракционной способности обращается и извлечение элементов, комплексы которых гидратированы значительно слабее, уменьшается от сульфатов первичных аминов к сульфатам четвертичных аммониевых оснований.

На основании проведенных исследований также можно сделать вывод, что вода, как спирты и некоторые другие протогенные растворители, увеличивает экстракцию кислот (см. табл. 1, 2), но оказывает депрессирующее влияние на извлечение солей металлов солями аминов.

В соответствии с опубликованными данными по гидратации солей аминов влияние воды на их активность должно возрастать с увеличением протонно-донорной способности их анионов. В этой же последовательности следует ожидать увеличения несоответствия степеней ассоциации солей, определенных из экстракционных данных, например по методике Хегфельда [33], а также по результатам независимых физико-химических измерений. Характерным приме-



Р и с. 7. Влияние воды на термодинамическую активность нитратов (а) сульфатов (б) замещенных аммониевых оснований в бензоле:

1 — три-*n*-октиламин; 2 — ди-*n*-нониламмин; 3 — тетра-*n*-октиламмоний.

ром является экстракция сульфата уранила растворами сульфата ТОА. Зависимость первой степени в логарифмических координатах коэффициентов распределения солей металлов от концентрации сульфата ТОА послужила основанием для предположения об образовании в органической фазе коллоидного раствора [1]. Последнее экспериментальной проверкой не подтвердилось, и до настоящего времени причины такого поведения этой экстракционной системы не выявлены.

Из рис. 3, б следует, что с увеличением активности воды разница между активностями сульфата ТОА в растворах различной концентрации нивелируется. Следовательно, малая зависимость экстракции солей металлов растворами сульфата ТОА от его концентрации также обусловлена влиянием воды, которая тем сильнее уменьшает коэффициенты активности соли, чем выше ее концентрация. Эти зависимости должны наблюдаться в таких системах, в которых распределение воды значительно отклоняется от закона Генри. Отклонения от закона Генри могут быть связаны с ростом ассоциации соли и рассматриваться как приближение термодинамической неустойчивости органической фазы по отношению к расслаиванию.

Было установлено, например, что для 0,1 *M* растворов хлорида ТОА отклонения от закона Генри наблюдаются лишь для растворов в наименее полярном растворителе — циклогексане

[24]. При переходе к хлоридам метилди-*n*-октиламина и диметилдециламина они проявляются уже в более полярных растворителях (толуоле и нитробензоле). Влияние метильных заместителей на гидратацию аналогично и для растворов солей четвертичных аммониевых оснований [25]. Подобные закономерности характерны для образования в экстракционных системах второй органической фазы. Например, при экстракции соляной кислоты растворами ТОА образование второй фазы наблюдается в циклогексане и предельных углеводородах [34]. Следовательно, наблюдается симбатность закономерностей образования трехфазных экстракционных систем закономерностям отклонения распределения воды от закона Генри. В связи с этим предположение авторов работы [1] об образовании сульфатом ТОА коллоидного раствора имело определенный смысл, так как, судя по значительным отклонениям распределения воды от закона Генри (см. рис. 1, б), эта система близка к расщеплению.

Таким образом, данные настоящей работы показывают большую, иногда определяющую значимость гидратации для понимания некоторых экстракционных закономерностей.

Поступила в Редакцию 22/XI 1972 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Coleman C. et al. *Industr. and Engng. Chem.*, 1958, v. 50, p. 1756.
2. Coleman C. *Nucl. Sci. Engng.*, 1963, v. 17, p. 274; *Atom. Energy Rev. Vienna, IAEA*, 1964, v. 2, p. 3.
3. Zifferero M. *Proc. Symp. on Aqueous Reprocessing for Irradiated Fuels, Bruxelles, April 23-24, 1963.*
4. Müller W. *Actinides Rev.*, 1967, v. 1, p. 71.
5. Фролов Ю. Г., Очкин А. В., Сергиевский В. В. *Atom. Energy Rev. Vienna, IAEA*, 1969, v. 7, p. 71.
6. Coleman C. *Process Chem.*, Oxford, 1970, vol. 4, p. 233.
7. Шмидт В. С. *Экстракция аминами*. М., Атомиздат, 1970.

8. Müller W. *Chemiker-Ztg.*, 95, 499, 1971, v. 95, p. 499.
9. Даймонд Р. *Химия экстракции*. Под ред. Пушкова А. А. М., Атомиздат, 1971, с. 180.
10. Колман Ч., Родди Дж. *Химия экстракции*. Под ред. Пушкова А. А. М., Атомиздат, 1971, с. 196.
11. Roddy J., Coleman C. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1969, v. 31, p. 3599.
12. Allen K. J. *Phys. Chem.*, 1956, v. 60, p. 239.
13. Allen K. *Phys. Chem.*, 1958, v. 62, p. 4119.
14. Фомин В. В., Загорев П. А., Моргунов А. Ф. *Ж. неорганич. хим.*, 1959, т. 4, с. 700.
15. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В. *Труды Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, 1965, вып. 49, с. 190.
16. Müller W., Duyckaerts G. *Phys. Chem.*, 1966, v. 70, p. 3469.
17. Müller W., Duyckaerts G. *Euratom Rep.*, 1965, p. 2246e.
18. Lassetre E. *Chem. Rev.*, 1937, v. 20, p. 259.
19. Van Duyne R. et al. *J. Phys. Chem.*, 1967, v. 70, p. 269.
20. Измайлов Н. А. *Электрохимия растворов*. М., «Химия», 1966.
21. Hardy G. et al. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, v. 60, p. 1626.
22. Apelblat A. *J. Chem. Soc.*, 1969, ser. B, p. 175.
23. Кертес А. *Химия экстракции*. Под ред. Пушкова А. А. 1971, М., Атомиздат, с. 223.
24. Фролов Ю. Г. и др. *Радиохимия*, 1972, т. 14, с. 578.
25. Фролов Ю. Г. и др. Там же, с. 643.
26. Frolov Yu. et al. *Proc. Int. Conf. Solvent Extraction, 1971 (London, Soc. of Chem. Ind.)*, p. 1229.
27. Фролов Ю. Г., Зуев А. П., Сергиевский В. В. *Труды Моск. химико-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева*, 1972, вып. 71, p. 109.
28. Фролов Ю. Г., Сергиевский В. В., Зуев А. П. *Иzv. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология*, 1972, т. 15, с. 59.
29. Харнед Г., Оуэн Б. *Физическая химия растворов электролитов*. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
30. Levy O. et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1971, v. 33, p. 551.
31. Сергиевский В. В., Фролов Ю. Г. *Ж. структ. химии*, 1967, т. 8, с. 891.
32. Flett D. *Solvent Extraction in Metallurgical Process. Antwerpen 4-5 May 1972.*
33. Херфельдт Э. *Ионный обмен*. Под ред. Маринского Я. М., «Мир», 1968.
34. Robaglia M., Kikindau T. *Compt. rend. Acad. sci.*, 1970, ser. C., p. 271, 1036.

#### ОПЕЧАТКА

В обзоре Н. И. Чеснокова, В. Г. Иванова «Добыча урановой руды в капиталистических странах» (1973, т. 35, вып. 1, с. 37) допущена опечатка. На стр. 43 (правый столбец) конец предпоследнего абзаца следует читать: «Мощность последних должна возрасти с 26 млн. *квт* в 1970 г. до 234-328 млн. *квт* в 1980 г. [1, 2], хотя в настоящее время выполнение этой программы отстает».