

УДК 542.61

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

А.А. Абрамов, Б.З. Иофа

(кафедра радиохимии; e-mail: aaa@radio.chem.msu.ru)

Исследована экстракция теллура (IV), олова (IV) и индия (III) из растворов хлороводородной кислоты алифатическими спиртами и кетонами как при индивидуальном извлечении элементов, так и при их совместной экстракции. Определены электропроводности экстрактов и на основании полученных данных методом Фуосса–Крауса рассчитаны константы диссоциации экстрагируемых металлгалогенных кислот в органических растворителях. Предложен метод расчета коэффициентов распределения элементов при их совместной экстракции по гидратно-сольватному и смешанному сольватному и гидратно-сольватному механизмам. Рассчитанные коэффициенты распределения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

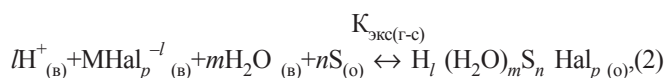
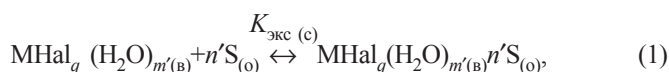
Ключевые слова: совместная экстракция, радионуклиды, взаимное влияние.

Экстракция – многофакторный процесс, поэтому изменение хотя бы одного параметра в экстракционных системах приводит к изменению коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. В связи с этим существует необходимость в прогнозе констант экстракции, а также в разработке теоретических и эмпирических подходов к расчету (пусть даже приближенному) коэффициентов распределения в экстракционных системах сложного состава, используя экспериментальные данные, полученные для более простых систем или в других условиях. Например, при экстракционном выделении радионуклидов без носителей в различных экстракционных системах происходит подавление экстракции микрокомпонента макрокомпонентом или соэкстракция [1–3].

В данной работе мы подробно исследовали взаимное влияние макрокомпонентов на экстракцию радионуклидов без носителей в тех экстракционных системах, где оно не было изучено ранее или рассмотрено на качественном уровне.

Наиболее детально взаимное влияние элементов на их экстракцию было исследовано на примере экстракции комплексных галогеноводородных кислот кислородосодержащими растворителями в работах Ю.А. Золотова, А.Т. Карабаша, Л.И. Мосеева, Б.З. Иофа и других авторов. Детально эти процессы рассмотрены в монографии [1] и нашли свое логическое подтверждение как научное открытие [4]. Экстракция элемен-

тов из растворов галогеноводородных кислот кислородосодержащими реагентами (спиртами, кетонами, простыми и сложными эфирами, а также трибутилфосфатом (ТБФ)) протекает по разным механизмам. Наиболее часто реализуются сольватный или гидратно-сольватный механизмы, причем химизм экстракции обусловлен спецификой экстрагируемого элемента, природой и концентрацией галогенид иона, основностью экстрагента и рядом других факторов. Уравнения реакций экстракции по этим механизмам можно представить в следующем виде:



где М – металл, Hal[–] – галоген, S – экстрагент, $K_{\text{ЭКС}(\text{C})}$ – константа экстракции по сольватному механизму, $K_{\text{ЭКС}(\text{Г-С})}$ – константа экстракции по гидратно-сольватному механизму, l , m , m' , n и n' – соответствующие коэффициенты, а q и p – индексы, обусловленные степенями окисления металлов и их координационными числами. При экстракции по гидратно-сольватному механизму (2) в координационную сферу аниона могут входить и молекулы воды.

Гораздо реже оба приведенных выше механизма экстракции реализуются одновременно, т.е. условия,

при которых параллельно протекают реакции (1) и (2) [1, 5, 6]. При экстракции металлгалогенидных кислот гидратные и сольватные числа m и n – величины, как правило, переменные и зависят от конкретных условий. Часто гидратацию и сольватацию протона учитывают в константе экстракции металлгалогенидного комплекса или в коэффициентах активности.

Из литературы известно, что в некоторых растворителях с относительно высокой диэлектрической проницаемостью (например, в кетонах) наблюдается диссоциация экстрагируемой комплексной кислоты в органической фазе и связанная с этим концентрационная зависимость коэффициента распределения экстрагируемого металла. Кроме того, имеет место также подавление экстракции одной комплексной кислоты другой или подавление экстракции металлгалогенидной кислоты галогеноводородной кислотой за счет эффекта “общего” иона [1]. С учетом этих процессов, а также при одновременной реализации двух приведенных выше механизмов экстракции, уравнение для коэффициента распределения металла (D) в присутствии нескольких (j) металлов будет иметь следующий вид:

$$D_1 = K_{\text{экс(с)}} \frac{f_{\pm(\text{в})}}{f_{(\text{о})} \cdot \gamma_{\text{с}}} + \frac{K_{\text{дис1(г-с)}} \cdot [H^+]_{(\text{в})}^l \cdot f_{\pm(\text{в})}^{l+1}}{f_{(\text{о})} \gamma_{1(\text{г-с})}} + \frac{K_{\text{экс1(г-с)}} \cdot f_{\pm(\text{в})}^{l+1} \cdot [H^+]_{(\text{в})}^l}{f_{\pm(\text{о})}^2 \cdot \gamma_{j(\text{г-с})} \cdot \sqrt{C}}, \quad (3)$$

где

$$C = \frac{\sum_j K_{\text{дис}j} K_{\text{экс}j} \cdot [M_j]_{(\text{в})} \cdot [H^+]_{(\text{в})}^l \cdot f_{\pm(\text{в})}^{l+1}}{\gamma_j \cdot f_{\pm(\text{о})}^2} + \frac{K_{\text{дис ННal}} \cdot K_{\text{экс ННal}} [Hal^-]_{(\text{в})} \cdot f_{\pm(\text{в})}^2 \cdot [H^+]_{(\text{в})}}{f_{\pm(\text{о})}^2}$$

$K_{\text{дис}}$ – константа диссоциации комплексной или галогеноводородной кислоты в органической фазе; f_{\pm} – соответствующие средние коэффициенты активности ионов; индексы (с) и (г-с) относятся соответственно к характеристикам экстракционного процесса, протекающего по сольватному и гидратно-сольватному механизмам. Величины γ ($\gamma_{\text{с}}$ и γ_j) в (3) определяются соотношениями:

$$\gamma_{\text{с}} = \sum_0^q \beta_1 (Hal^-)_{(\text{в})}^{-i} \quad \text{и} \quad \gamma_j = \sum_0^p \beta_j (Hal^-)_{(\text{в})}^{-j}$$

причем $(Hal^-)_{(\text{в})}$ – активность галогенид-иона, а β_1 и β_j – константы устойчивости комплексов первого и

j -металла в водной фазе. В уравнении (3) первый член определяет экстракцию галогенидного комплекса металла по сольватному механизму, второй – экстракцию металлгалогенидной кислоты, образованной этим металлом, по гидратно-сольватному механизму, а третий член уравнения учитывает вклад в коэффициент распределения диссоциации в органической фазе исследуемой и конкурирующей металлгалогенидных кислот и галогеноводородной кислоты. В ряде работ [1, 3] на качественном уровне рассмотрено явление взаимного влияния комплексных и минеральных кислот на экстракцию друг друга. Однако мы не нашли работ, в которых предпринималась попытка хотя бы оценочных количественных расчетов коэффициентов распределения в подобных многокомпонентных экстракционных системах, т.е. когда некоторые константы уравнения (3) рассчитываются методом экстраполяции при варьировании нескольких переменных или методом последовательных приближений при обоснованном выборе интервала возможных изменений этих констант.

Нами предложен подход к проведению оценочных количественных расчетов на основе данных по влиянию температуры на экстракционные процессы. Он базируется на следующих предположениях. По нашему мнению, изменение температуры должно, во-первых, по-разному сказываться на константах экстракции металлов по сольватному и гидратно-сольватному механизмам. Вполне вероятно, что при экстракции металлгалогенидных кислот по гидратно-сольватному механизму температурная зависимость констант экстракций различных кислот будет иметь один и тот же вид, что позволит, используя этот дополнительный параметр (температуру), провести количественные расчеты в экстракционных системах. Во-вторых, изменение констант диссоциации металлгалогенидных кислот в органической фазе с температурой и их независимое определение позволяет на небольшом количестве элементов расширить диапазон значений D , для которых проводится их расчет. В-третьих, температурная зависимость коэффициентов активности ионов в не очень концентрированных водных и органических растворах может быть подкреплена достаточно точным расчетом.

В данной работе рассмотрено влияние температуры на указанные выше характеристики экстракционных систем на примере экстракции индия (III), теллура (IV) и олова (IV) кислородосодержащими экстрагентами. На основе полученных данных проведены количественные расчеты коэффициентов распределе-

ния указанных элементов и их сопоставление с экспериментально полученными значениями D .

Круг экстрагируемых элементов выбран целенаправленно, так как в литературе имеются сведения о том, что индий (III) и теллур (IV) экстрагируются из растворов HCl спиртами, кетонами и простыми эфирами только по гидратно-сольватному механизму. При экстракции олова (IV) кетонами возможен смешанный механизм экстракции [1, 6]. Выбор этих элементов связан и с практической актуальностью выделения радионуклидов данных элементов из ядерных мишеней.

Для подтверждения высказанных предположений сначала была исследована температурная (5–60°C) и концентрационная (10^{-6} – 10^{-2} моль/л) зависимости коэффициентов распределения индия (III) и теллура (IV) при их извлечении *n*-амиловым, *n*-гексиловым и *n*-октиловым спиртами из 0,5–6 моль/л растворов HCl. В изученном диапазоне концентраций хлороводородной кислоты нами не наблюдалась концентрационная зависимость коэффициентов распределения данных элементов. При концентрации HCl 2 моль/л и ниже мы не обнаружили зависимости коэффициентов распределения индия (III) и теллура (IV) от температуры (табл. 1). По-нашему мнению, при экстракции по гидратно-сольватному механизму происходит частичная дегидратация протона и его сольватация как в ближайшей координационной сфере, так и дальнем окружении. Изменение энтальпии данного процесса, как правило, небольшое, и основной причиной перехода гидратированного и сольватированного протона с противоионом в органическую фазу является изменение энтропии в системе. При концентрации HCl более 2 моль/л температурная зависимость коэффициентов распределения металлов хорошо описывается измене-

нием с температурой коэффициентов активности ионов в водной фазе, что подтверждено расчетом. Отсутствие концентрационной зависимости в спиртах связано с подавлением диссоциации комплексных кислот теллура (IV) и индия (III) в органической фазе хорошо экстрагируемой хлороводородной кислотой. Это подтверждено данными по электропроводности экстрактов. Электропроводность экстрактов HCl в спиртах мало отличалась от электропроводности экстрактов металлгалогенидных кислот из растворов HCl той же концентрации. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что коэффициент распределения металлов при экстракции спиртами описывается вторым слагаемым уравнения (3). Используя экстраполяцию экспериментальных данных в координатах

$$\lg D/[H^+]_B^I - \sqrt{[HCl]},$$

мы определили эффективные константы равновесия при экстракции металлов спиртами (\bar{K})

$$\bar{K} = [K_{\text{экс (г-с)}}] / \gamma_{0(\text{г-с})}, \tag{4}$$

где γ_0 – величина, характеризующая состояние металлов при концентрации хлороводородной кислоты, близкой к нулевой.

Эффективные константы экстракции металлов спиртами практически не изменялись во всем исследованном температурном интервале. На основании полученных значений \bar{K} для спиртов нами были рассчитаны значения соотношения:

$$D/[H^+]_{(B)} \cdot \bar{K} = \gamma_{0(\text{г-с})} f_{\pm(B)}^{I+1} / \gamma_{0(\text{г-с})} f_{(O)}. \tag{5}$$

В выражении (5) только $f_{(O)}$ является коэффициентом активности экстрагируемой металлгалогенидной кислоты в органической фазе. Остальные множители характеризуют водную фазу и могут быть использо-

Таблица 1

Коэффициенты распределения теллура (IV) между раствором HCl ($C = 2$ моль/л) и спиртами

Экстрагент	C_T , моль/л	Температура, °C				
		5	18	25	40	60
<i>n</i> -Амиловый спирт	10^{-6}	0,24	0,24	0,26	0,25	0,23
	10^{-2}	0,24	0,24	0,24	0,26	0,25
<i>n</i> -Гексиловый спирт	10^{-6}	0,09	0,09	0,11	0,10	0,10
	10^{-2}	0,09	0,10	0,10	0,09	0,09
<i>n</i> -Октиловый спирт	10^{-6}	0,11	0,10	0,10	0,10	0,10
	10^{-2}	0,10	0,11	0,10	0,10	0,10

ваны для экстракционных систем с другими экстрагентами (например, кетонами).

Далее нами была изучена экстракция индия (III) и теллура (IV) в виде комплексных кислот кетонами в интервале температур также 5–60°C. Кетоны в значительно меньшей степени, чем спирты, экстрагируют галогеноводородные кислоты. Поэтому коэффициенты распределения металлов в этих системах описываются вторым и третьим слагаемыми уравнения (3), причем при концентрациях металлов более 10^{-4} моль/л в третьем слагаемом можно пренебречь составляющей, учитывающей влияние галогеноводородной кислоты на экстракцию металла. На основании данных по электропроводности экстрактов по методу Фуосса–Крауса были рассчитаны константы диссоциации H_2TeCl_6 и $HInCl_4(H_2O)_2$ кислот в различных кетонах, а также по уравнению (3) их эффективные константы экстракции для температур 5, 25, 40 и 60°C (рис. 1).

Комплексные металлгалогенидные кислоты экстрагируются по гидратно-сольватному механизму и, как следует из полученных данных, их константы экстракции мало изменяются с температурой ($\Delta H_{экс} \approx - (4-5)$ кДж/моль).

Основной вклад в температурную зависимость коэффициентов распределения вносит изменение с температурой констант диссоциации металлгалогенидных кислот. Поэтому при более высоких концентрациях металлов в водной фазе влияние температуры на коэффициент распределения частично нивелируется уменьшением доли диссоциированной комплексной металлгалогенидной кислоты (рис. 2).

Мы рассмотрели влияние температуры на совместную экстракцию кетонами двух металлгалогенидных кислот из 2 моль/л растворов HCl. Используя ранее полученные значения $K_{экс(г-с)}$, $K_{дис}$ и рассчитанные по уравнению Дебая–Онзагера значения коэффициентов активности ионов в органической фазе, по уравнению (3) с учетом второго и третьего слагаемых были вычислены коэффициенты распределения одного металла в присутствии другого. В табл. 2 представлены для иллюстрации экспериментальные и рассчитанные значения коэффициентов распределения теллура (IV) в присутствии индия (III) при экстракции метилбутилкетонам в диапазоне температур 5–60°C.

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных может служить существенным аргументом в пользу предложенного механизма процесса экстракции и метода расчета коэффициентов распределения. Рассмотренный выше подход был использован

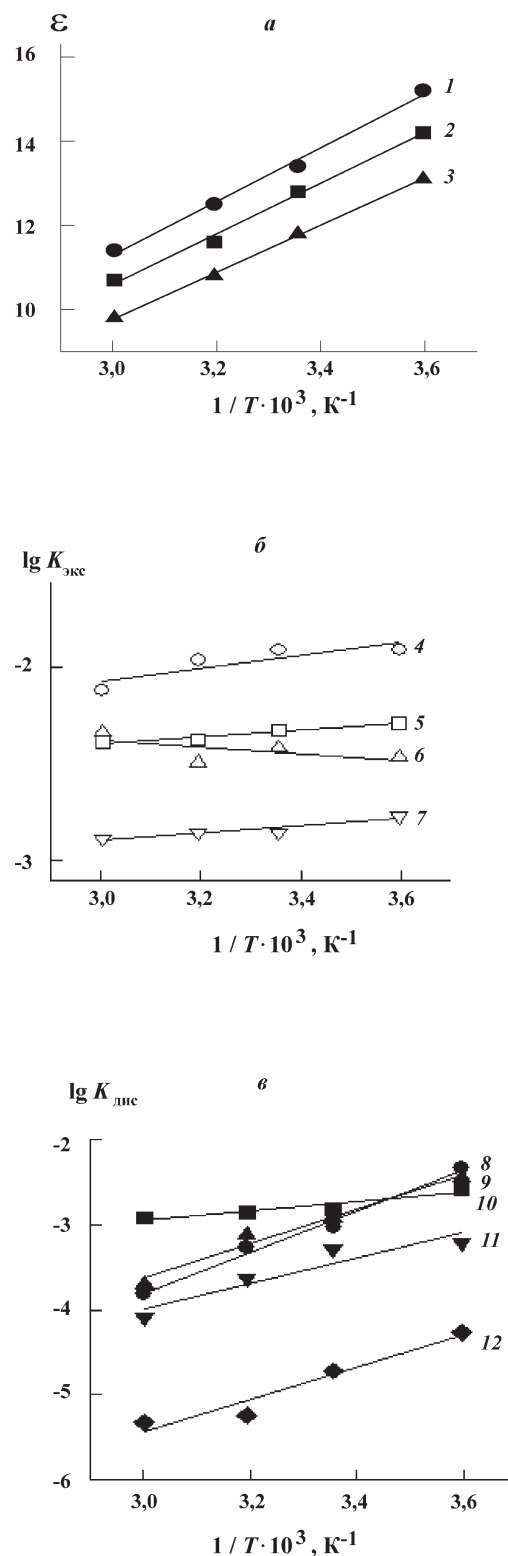


Рис. 1. Зависимости диэлектрической проницаемости растворителей (а), констант экстракции $K_{экс}$ (б) и констант диссоциации $K_{дис(о)}$ (в) от температуры: 1 – метилбутилкетон (МБК), 2 – метил-изобутилкетон (МИБК), 3 – этилбутилкетон (ЭБК), 4 – H_2TeCl_6 + МИБК, 5 – H_2TeCl_6 + МБК, 6 – $HInCl_4(H_2O)_2$ + МБК, 7 – H_2TeCl_6 + ЭБК, 8 – H_2TeCl_6 + МИБК, 9 – H_2SnCl_6 + МБК, 10 – H_2TeCl_6 + МБК, 11 – $HInCl_4(H_2O)_2$ + МБК, 12 – H_2TeCl_6 + ЭБК

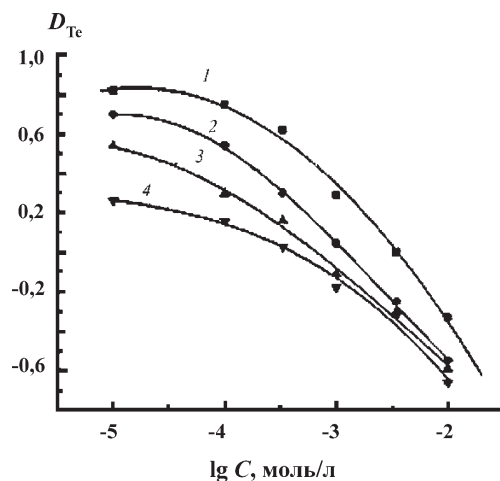


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения теллура (IV) от концентрации металла при экстракции его из 2 М НСl метилзобутилкетонем при температуре, °С: 1 – 5, 2 – 25, 3 – 40, 4 – 60

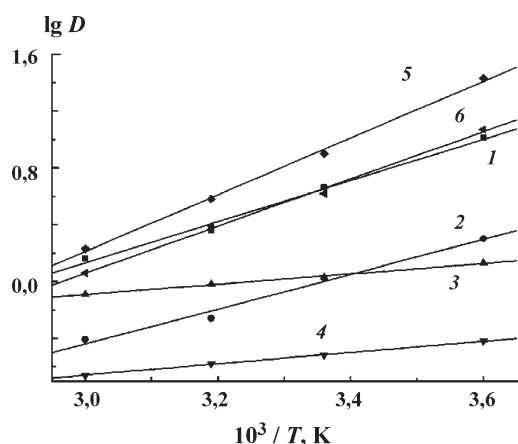


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения металлов между 2 М НСl и метилбутилкетонем от температуры: 1 – $C_{Te} = 10^{-4}$ моль/л, 2 – $C_{Te} = 10^{-2}$ моль/л, 3 – $C_{In} = 10^{-4}$ моль/л, 4 – $C_{In} = 10^{-2}$ моль/л, 5 – $C_{Sn} = 10^{-4}$ моль/л, 6 – $C_{Sn} = 10^{-2}$ моль/л

нами при расчетах коэффициентов распределения в других экстракционных системах.

Как уже было сказано ранее, при экстракции олова (IV) из 2 М раствора НСl кислородосодержащими растворителями могут одновременно реализовываться два механизма экстракции. Выражение для коэффициента распределения олова (IV), по-видимому, описывается формулой (3) с учетом всех слагаемых. Исследование температурной и концентрационной зависимости коэффициентов распределения олова (IV) при экстракции кетонами показало, что, в отличие от экстракционных систем с теллуrom (IV) и индием (III), влияние собственной концентрации на коэффициент распределения олова (IV) значительно меньше, а температурная зависимость более выражена и не ниве-

лируется при концентрациях олова 10^{-3} моль/л и выше (рис. 3).

Расчет константы диссоциации гексахлорооловянной кислоты в кетонах на основании данных по электропроводности экстрактов и предположения о переходе в органическую фазу только комплексной кислоты, не увенчался успехом. Тогда мы попытались варьировать долю комплексной кислоты по отношению ко всему количеству олова, перешедшему в органическую фазу. Оказалось, что в зависимости от температуры доля олова, экстрагируемого в виде комплексной кислоты, составляет 0,1–0,25, так как именно в этом диапазоне экспериментальные данные по электропроводности экстрагента хорошо обрабатывались по методу Фуосса–Крауса. Полученные значения констант диссоциации гексахлорооловянной кислоты сопоставимы с константами диссоциации металлгалогенидных кислот индия и теллура в этих же экстрагентах. Так, в метилбутилкетоне были получены следующие значения констант диссоциации H_2SnCl_6 по первой стадии (моль/л): 6×10^{-4} (5°C); $5,2 \times 10^{-4}$ (25°C); $2,3 \times 10^{-4}$ (40°C) и $0,8 \times 10^{-4}$ (60°C). Соотношение (5), рассчитанное нами при экстракции индия (III) и теллура (IV) спиртами по гидратно-сольватному механизму, совпадает для этих элементов в интервале концентраций НСl от 0,5 до 5 моль/л. На основании этого мы использовали его в наших расчетах коэффициентов распределения олова (IV) во втором и третьем слагаемом уравнения (3), которые описывают вклад в коэффициент распределения олова (IV) именно гексахлорооловянной кислоты при экстракции по гидратно-сольватному механизму.

Вернемся к эффективным константам экстракции металлгалогенидных кислот. Определенные нами эффективные константы экстракции H_2TeCl_6 и $HInCl_4(OH)_2$ равны 1×10^{-2} и $0,5 \times 10^{-2}$ моль/л соответственно. Учитывая, что основную роль при экстракции комплексных кислот играет процесс дегидратации и сольватации протона, можно предположить, что эффективная константа экстракции H_2SnCl_6 и H_2TeCl_6 будет одного и того же порядка ($\cong 1 \times 10^{-2}$ моль/л). Кроме того, анализ уравнения (3) позволяет утверждать, что некоторые флуктуации в значении $K_{экс(г-с)} H_2SnCl_6$ не приведут к принципиальным погрешностям. На основании этих предположений и, используя вышеизложенный материал, мы произвели расчеты $K_{экс(с)}$ для экстракции $SnCl_4$ метилбутилкетонем в изучаемом диапазоне температур и определили ΔH для данного процесса ($\Delta H = -30,9 \pm 2,2$ кДж/моль).

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты распределения теллура (IV) в присутствии индия (III) при экстракции из 2 моль/л HCl метилбутилкетонем (концентрация выражена в моль/л)

Температура, °C	C_{Te} , моль/л	C_{In} , моль/л						
		10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}
		$D_{эксп}$	$D_{эксп}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$
5	10^{-6}	13,0	11,3	10,0	11,0	7,00	6,20	1,60
	10^{-4}	–	11,0	10,7	10,5	6,10	6,10	1,50
	10^{-2}	–	–	1,70	2,10	1,50	2,10	1,40
25	10^{-6}	5,2	5,13	3,75	2,80	1,70	1,60	1,13
	10^{-4}	–	4,63	3,82	2,70	1,90	1,60	1,20
	10^{-2}	–	–	1,25	1,13	1,12	1,09	0,97
40	10^{-6}	2,9	2,53	1,58	1,77	0,86	1,00	0,56
	10^{-4}	–	2,23	1,61	1,79	0,77	1,00	0,58
	10^{-2}	–	–	0,66	0,52	0,56	0,51	0,50
60	10^{-6}	1,3	1,20	0,92	0,78	0,53	0,55	0,36
	10^{-4}	–	1,16	0,86	0,73	0,43	0,54	0,34
	10^{-2}	–	–	0,41	0,39	0,34	0,35	0,29

Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты распределения олова (IV) в присутствии теллура (IV) между 2 М раствором HCl и метилбутилкетонем ($C_{Sn(IV)} = 2,6 \times 10^{-3}$ моль/л)

Температура, °C	C_{Te} , моль/л					
	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$
5	10,5	9,4	7,6	8,3	3,8	3,8
25	4,4	4,2	4,0	3,9	2,3	2,3
40	3,0	2,8	2,1	2,1	1,2	1,0
60	1,1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,75

При экстракции сольватов диакватетрахлортеллура (IV) из 2 М HCl трибутилфосфатом нами получено близкое значение ΔH ($\Delta H = -31,5 \pm 1,5$ кДж/моль). Методом последовательных приближений мы рассчитали коэффициенты распределения олова (IV) в присутствии индия (III) и теллура (IV). Расчеты проводили по уравнению (3) с учетом всех его слагаемых, за исключением влияния на коэффициент распределения олова (IV) диссоциации в органической фазе HCl.

Экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 3, 4.

Используя второй и третий члены уравнения (3), мы рассчитали коэффициенты распределения теллура (IV) и индия (III) в присутствии олова (IV). В данных расчетах мы использовали определенную нами долю комплексной гексахлорооловянной кислоты в общем количестве экстрагируемого олова при данной конкретной температуре. Экспериментальные и рас-

Таблица 4

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты распределения олова (IV) в присутствии индия (III) между 2М раствором HCl и метилбутилкетонем ($C_{Sn(IV)}=2,6 \times 10^{-3}$ моль/л)

Температура, °C	C_{In} , моль/л					
	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$
5	15,0	13,4	10,0	9,2	4,5	4,5
25	4,5	4,4	3,7	3,9	2,9	2,8
40	2,9	2,7	1,9	2,0	1,1	1,3
60	1,1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,8

Таблица 5

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты распределения теллура (IV) в присутствии олова (IV) при экстракции из 2М HCl метилбутилкетонем (концентрации выражены в моль/л)

Температура, °C	C_{Te} , моль/л	C_{Sn} , моль/л									
		10^{-5}		10^{-4}		10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
		$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$	$D_{эксп}$	$D_{расч}$
5	10^{-6}	12,7	12,5	10,4	9,9	6,7	6,8	1,6	1,5		
	10^{-4}	–	7,8	6,6	6,5	4,7	4,5	1,5	1,4		
	10^{-2}	–	–	1,4	1,2	1,4	1,2	1,2	1,2		
25	10^{-6}	5,2	5,2	4,8	4,8	2,7	2,5	1,2	1,0		
	10^{-4}	–	3,8	3,5	3,6	2,1	2,2	1,0	1,0		
	10^{-2}	–	–	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0		
40	10^{-6}	3,2	2,7	2,3	2,4	1,6	1,5	0,7	0,8		
	10^{-4}	–	1,5	1,4	1,4	1,2	1,2	0,7	0,8		
	10^{-2}	–	–	0,6	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6		
60	10^{-6}	1,6	1,5	1,4	1,2	0,9	1,0	0,5	0,5		
	10^{-4}	–	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,5	0,5		
	10^{-2}	–	–	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4		

четные коэффициенты распределения представлены в табл. 5, 6.

Хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных по коэффициентам распределения различных металлов в изученных многокомпонентных экстракционных системах в широком температурном диапазоне (табл. 2–6) подтверждает обоснованность высказанных предположений о химизме экстракции элементов из растворов хлороводородной кислоты и правомочность предложенного метода расчета ко-

эффициентов распределения металлов. Очевидно, что рассмотренный подход может быть применен для расчета коэффициентов распределения металлов и в других экстракционных системах. Исследованные в работе экстракционные системы, а также выявленные закономерности были использованы нами для практического применения при получении радиоактивных изотопов олова-119m и теллура-121m без носителей из облученной α -частицами сурьмяной мишени.

Т а б л и ц а 6

Экспериментальные и рассчитанные коэффициенты распределения индия (III) в присутствии олова (IV) при экстракции из 2М HCl метилбутилкетонем (концентрации выражены в моль/л)

Температура, °С	$C_{In}, \text{моль/л}$	$C_{Sn}, \text{моль/л}$						
		10^{-4}	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
		$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{эксп}}$	$D_{\text{расч}}$
5	10^{-4}	1,05	0,80	0,80	0,55	0,50	0,21	0,20
	10^{-2}	–	–	–	0,32	0,30	0,18	0,20
25	10^{-4}	0,97	0,76	0,70	0,37	0,50	0,21	0,20
	10^{-2}	–	–	–	0,26	0,30	0,18	0,20
40	10^{-4}	0,92	0,71	0,70	0,37	0,50	0,20	0,20
	10^{-2}	–	–	–	0,23	0,20	0,14	0,20
60	10^{-4}	0,78	0,68	0,60	0,36	0,40	0,17	0,20
	10^{-2}	–	–	–	0,20	0,20	0,13	0,15

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М., 1973.
2. Абрамов А.А. Дис. ... докт. хим. наук. М., 2002.
3. Абрамов А.А., Федосеев В.М. // Рос. хим. ж. 2005. № 2. С. 102.
4. Карабаи А.Т., Золотов Ю.А., Мосеев Л.И., Соколов А.Б., Багреев В.В. Научное открытие № А-128 от 15.05.1998. Сборник кратких описаний. Вып. 2. М., 1999.
5. Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1971. № 6. С. 722.
6. Абрамов А.А., Елисеева О.В., Волкова С.В. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. 41. С. 212.

Поступила в редакцию 19.03.09

INTERFERENCE OF ELEMENTS AT EXTRACTION BY OXYGEN-CONTAINING EXTRACTANTS. CALCULATION OF DISTRIBUTION COEFFICIENTS

A.A. Abramov, B.Z. Iofa

(Division of Radiochemistry)

Extraction of tellurium (IV), tin (IV) and indium (III) by aliphatic alcohols and ketones from hydrochloric acid solutions was studied either at individual separation of elements or at their simultaneous extraction. Electroconductivities of extracts were measured and using these data, dissociation constants of the extracted metal-halogen acids in organic solvents were calculated by Fuoss–Krauss method. Method for the calculation of distribution coefficients of elements at their simultaneous extraction according to hydrate-solvate and mixed solvate and hydrate-solvate mechanisms was put forward. It is shown that the calculated distribution coefficients are in a good agreement with experimental data.

Key words: *co-extraction, radionuclides, interference.*

Сведения об авторах: Абрамов Александр Афанасьевич – профессор кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (aaa@radio.chem.msu.ru); Иофа Борис Зиновьевич – вед. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук.