

## К СТОЛЕТИЮ АКАДЕМИКА А.В. НИКОЛАЕВА



27 ноября 2002 года исполнилось 100 лет со дня рождения крупного ученого-химика, академика, первого директора Института неорганической химии СО РАН, одного из основателей Журнала структурной химии и его главного редактора в период с 1970 по 1977 г. Анатолия Васильевича Николаева. Ниже приводится сокращенный вариант статьи о нем его ученика, доктора химических наук И.И. Яковлева, опубликованной в [ 1 ]. Публикуя этот материал, редколлегия хотела бы ознакомить читателей журнала прежде всего с пионерскими работами А.В. Николаева в области экстракции и, в частности, со структурными аспектами этих работ.

Наиболее важное значение для неорганической и аналитической химии имеют исследования А.В. Николаева и его многочисленных учеников и последователей в области химии и физикохимии экстракции. Особенно активно эта работа велась, начиная с назначения Анатолия Васильевича в 1957 г. директором Института неорганической химии Сибирского отделения АН СССР.

Атомная проблема инициировала бурное развитие методов разделения и глубокой очистки веществ. Экстракция, ионный обмен, осадительные методы, методы контроля чистоты веществ и материалов приобретали первостепенное значение. Наиболее ценные для практики результаты в области экстракционного разделения веществ на первом этапе деятельности А.В. Николаева были получены им при изучении экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) из нитратных водных растворов трибутилфосфатом. В отличие от преобладающего представления, что РЗЭ извлекаются в экстракт в соответствии со своими коэффициентами распределения, полученными для индивидуальных РЗЭ, им было впервые обнаружено сильное взаимное влияние РЗЭ на извлечение при совместном их присутствии. Систематическое исследование экстракции РЗЭ из водных растворов с применением меченых атомов позволило предложить ему наиболее оптимальные сочетания осадительных и экстракционных методов при переработке редкоземельного сырья.

Основополагающее значение в теории и практике экстракции сыграла работа А.В. Николаева совместно с Н.М. Сеницыным и С.М. Шубиной. В ней, исходя из донорно-акцепторных представлений, рассмотрено большое число так называемых нейтральных экстрагентов, в частности окисей фосфора, азота, серы и мышьяка. Обсуждена их эффективность на основе подробного анализа свойств экстрагентов в зависимости от их строения и основных свойств, предложен новый класс экстрагентов — производные пиридиноксидов и сульфоксидов. Наиболее полно свойства этих экстрагентов исследованы в отношении экстракции иона уранила из водных растворов. В дальнейшем свойства этих экстрагентов, координационная химия экстрагируемых комплексов различных металлов с этими экстрагентами и их использование в технологии и аналитической химии были подробно исследованы учениками А.В. — В.А. Михайловым и В.Г. Торговым. В частности, было установлено, что органические N-окиси вследствие семиполярного характера связи кислорода с азотом обладают сильными донорными свойствами. На основании данных по электропроводности, магнитной восприимчивости и ИК спектроскопии показано, что пиридин-N-оксид находится в первой координационной сфере комплексного соединения, при этом координация пиридин-N-оксида к центральному атому осуществляется че-

рез кислород NO-группы. Вследствие того, что комплексы пиридиноксида с уранилом (и другими ионами металлов) хорошо растворимы в воде, было предложено использовать  $\alpha$ -замещенные пиридиноксида. Было подробно изучено влияние природы заместителей в  $\alpha$ -положении молекулы пиридин-N-оксида как на прочность комплексных соединений солей уранила, так и на их растворимость в воде и органических растворителях. Было также показано, что органические окиси сульфидов экстрагируют нитрат уранила по аналогичному с трибутилфосфатом и N-оксидом механизму. На основании подробных исследований был установлен ряд экстракционной способности различных классов нейтральных экстрагентов по отношению к уранилнитрату: простые и сложные эфиры, кетоны < триалкилфосфаты < диалкилсульфоксиды < диалкилфосфонаты < алкилпиридин-N-оксиды < алкилдиалкилфосфинаты < триалкилфосфиноксиды, окиси жирных аминов. В дальнейшем этот и дополненные другими экстрагентами ряды экстракционной способности сыграли важную роль в выборе аналитических методик для анализа веществ высокой степени чистоты и технологических разработок.

Важным этапом углубленного изучения природы экстракции неорганических веществ органическими растворителями явилось применение новых физических методов исследования. Значительную роль в выяснении природы химической связи в комплексах экстрагент—экстрагируемый металл сыграл созданный и развитый в институте метод рентгеноспектрального изучения химической связи (Л.Н. Мазалов). Этот метод совместно с рентгеноэлектронным позволил получить прямую информацию о характере распределения электронной плотности по отдельным молекулярным орбиталям системы. Все это позволило связать особенности химического поведения соединения с его электронным строением и тем самым открыло путь для установления различных корреляций, и, в частности, корреляций "экстракционная способность — электронное строение".

Рентгеновская спектроскопия — уникальный по своим возможностям метод прямой экспериментальной проверки расчетных методов квантовой химии. А.В. Николаев проявлял постоянное внимание как к развитию теории этого метода, так и к аппаратному его оснащению. Анатолий Васильевич с сотрудниками показал, что энергетическое положение линий эмиссионного спектра непосредственно определяет расстояние между валентными уровнями молекулы. Интенсивности линий позволяют определить коэффициенты в разложении молекулярных орбиталей по атомным, что дает возможность сделать выводы об их участии в химической связи. Получены общие соотношения, выражающие зависимость сдвига энергии эмиссионной или рентгеноэлектронной линии от заряда исследуемого атома и найдена связь между сдвигом энергии  $K_{\alpha}$ -линии и зарядом атомов в различных химических соединениях. Именно эти соображения и были положены в основу корреляционных зависимостей для большого ряда нейтральных фосфор- и серосодержащих экстрагентов. В частности, получены линейные зависимости между логарифмами констант экстракции и положительными зарядами или коротковолновыми смещениями K-краев поглощения атомов фосфора и серы.

Применение рентгеноспектральных методов для изучения строения и реакционной способности молекул стало возможным не только благодаря глубокой разработке теории, но и в значительной степени благодаря проектированию и изготовлению первых в стране рентгеновских спектрометров. Так, универсальный рентгеновский спектрометр "Стеарат" позволяет исследовать рентгеновские спектры флюоресценции в области 1,5—100 Å и спектры поглощения в области 1,5—6 Å. Высокая светосила прибора, эффективные системы анализа и регистрации излучения позволяют получать интенсивные ультрамягкие рентгеновские флюоресцентные спектры, несмотря на крайне малый выход флюоресценции в этой спектральной области. Спектрометры "Стеарат" были выпущены малой серией для различных научно-исследовательских институтов.

За цикл работ по расшифровке электронной структуры экстрагентов и сорбентов методом рентгеновской спектроскопии А.В. Николаев был удостоен в 1972 г. золотой медали ВДНХ.

Значительное внимание (совместно с Л.М. Гиндиным) А.В. было уделено ионообменной экстракции. Начало работ по ионообменной экстракции связано с подробным изучением катионообменной экстракции с применением сначала жирных кислот нормального алифатичес-

кого ряда, а затем и монокарбоновых кислот — алициклических, главным образом нафтеновых, и разветвленных алифатических (версатовых) кислот. В отличие от экстракции металлов кислотами нормального ряда экстракция высшими разветвленными алкилалифатическими кислотами была изучена мало. Высшие  $\alpha$ -разветвленные монокарбоновые кислоты (так называемые ВИКи) стали предметом глубокого исследования как потенциальные дешевые экстрагенты для извлечения катионов металлов из "бедных" растворов гидрометаллургического передела. Полученные зависимости логарифма коэффициента распределения извлекаемых металлов от pH дали возможность предположить механизм процесса и построить ряды экстрагируемости большого числа катионов.

Интересные закономерности были отмечены также в области анионообменной экстракции. Была изучена экстракция большого числа комплексных металлсодержащих анионов солями четвертичных аммониевых оснований (соли ЧАО). В результате теоретического количественного анализа уравнений анионообменной экстракции было показано (И.М. Иванов), что суммарную величину энергии Гиббса реакции межфазного обмена можно разделить на ряд независимых составляющих стандартных энергий промежуточных реакций, учитывающих процессы сольватации и пересольватации ионов при переходе из одной фазы в другую, процессы ассоциации ионов в неводной среде. Были найдены корреляционные зависимости, связывающие величины энергий обмена анионов с термодинамическими характеристиками гидратации ионов в воде и свойствами неводного растворителя.

Большой цикл работ выполнен по исследованию экстракции платиновых металлов. Экстракция их аминами в зависимости от условий может протекать либо по анионообменному, либо по координационному механизму. Второй случай обычно реализуется при использовании первичных аминов и при низкой кислотности водной фазы. Впервые показано важное значение ароматических аминов, особенно с большим алкильным заместителем в бензольном кольце. В частности, параоктиланилин оказался уникальным экстрагентом для металлов платиновой группы. В дальнейшем ионообменная экстракция нашла широкое применение при использовании различных смесей экстрагентов. Особенно интересные закономерности экстракции выявлены при использовании смеси органических кислот и органических оснований, например солей аминов или четвертичных аммониевых оснований. Наличие в органической фазе соли органической кислоты и органического основания ( $R_4NA$ ) существенно влияет на экстракционное равновесие (экстракция органической кислотой и солью органического основания взаимозависимы). Характер распределения компонентов в этих системах существенно отличается от равновесия в системах с исходными катионообменными и анионообменными экстрагентами, а также в системах с нейтральными экстрагентами. Особенности экстракционных закономерностей в такого рода системах были выделены в особый класс и получили название бинарной экстракции (А.И. Холькин).

Идеи и методы физико-химического анализа красной нитью проходят через большую часть научного творчества А.В. Николаева. Наиболее продуктивно метод физико-химического анализа был использован при описании сложных (4- и 5-компонентных) экстракционных систем. Такие системы предполагают наличие одного или двух экстрагируемых веществ, высаливателей и экстрагента. На поле равновесных водных растворов такой диаграммы наносятся, например, коэффициенты распределения экстрагируемого вещества. Получается диаграмма распределения в виде проекции на поверхность состава. Если распределяемых компонентов два, то можно построить диаграмму разделения, а при наличии высаливателей — диаграмму высаливания. Совместное рассмотрение таких диаграмм позволяет выделить характерные области — область малого извлечения (разделения), область резкого возрастания извлечения (так называемая пороговая область), область нормального извлечения.

Большая серия исследований была выполнена по изучению диаграмм состояния экстракционных систем. В качестве экстрагентов рассматривались главным образом нейтральные фосфор- и азотсодержащие экстрагенты самого разнообразного строения.

Наиболее важные и принципиальные особенности были обнаружены при детальном исследовании диаграмм растворимости бинарных систем вода—экстрагент (экстрагенты — фосфаты, фосфонаты, фосфинаты, фосфинокиси с различными радикалами, аминоксиды, амины раз-

личного строения). В противоположность существовавшему мнению о том, что эти соединения образуют гидраты простейшей стехиометрии, были открыты твердые гидраты с большими гидратными числами. Подробное их изучение привело к выводу об их клатратной природе. Эти результаты были обобщены в книге "Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем" (1975, совместно с И.И. Яковлевым). За эту работу в 1977 г. А.В. была присуждена премия имени Н.С. Курнакова. Открытие клатратных гидратов в системах экстрагент—вода положило начало развитию нового направления — клатратной химии, одно из направлений которой плодотворно развивается в институте (Ю.А. Дядин).

В последние годы деятельности А.В. Николаев уделял большое внимание новым направлениям в неорганической химии — синтезу новых неорганических веществ и материалов на их основе, получению чистых и особо чистых веществ, специальным вопросам новой техники. Получили большое развитие работы по химии неорганических фторидов, фторидов благородных металлов, синтезу и теории координационных соединений. Он также внимательно следил за бурным развитием работ в области микроэлектроники. При его активнейшем участии развивались работы в области физических методов, физики твердого тела, автоматизации эксперимента. Академик А.В. Николаев оставил после себя большой отряд высокопрофессиональных учеников и последователей, среди которых много кандидатов и докторов химических наук, а также академиков. Все они продолжают трудиться с большой пользой для химической науки.

Доктор химических наук, профессор  
*И.И. Яковлев*

Данный номер журнала редколлегия решила посвятить памяти А.В. Николаева. В нем представлены оригинальные статьи и обзоры сотрудников ИНХ СО РАН по ряду направлений, истоки которых связаны с именем А.В. Николаева.

1. *Николаев Анатолий Васильевич* / Сост. В.Я. Орлов и А.П. Зайцева. М.: Наука, 1992. — 109 с. (Материалы к библиографии ученых. Сер. Хим. наук; вып. 91).