

Член-корреспондент АН СССР В. В. ФОМИН

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ГЕТЕРОФАЗНОЙ РЕАКЦИИ. ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ M^+ КИСЛОТОЙ НА

Изотопный обмен широко используется при исследовании механизма гомогенных реакций ⁽¹⁾, но мало — в случае гетерогенных и особенно гетерофазных ⁽¹⁻³⁾. В последние годы опубликованы работы по изотопному обмену в системах жидкость — жидкость в связи с изучением механизма и скорости экстракции ⁽⁴⁻⁹⁾. Однако в этих работах при исследовании скорости экстракции в кипетической области не принимаются во внимание ни обратимость протекающих процессов, ни то, что каждая фаза является открытой системой (изменение концентрации некоторых веществ в фазах происходит как в результате реакции, так и в результате их перехода в другую фазу). Применение радиоактивных изотопов при исследовании скорости реакции в открытых гомогенных системах рассматривается, например, в ⁽¹⁾. В работах ⁽¹⁰⁻¹²⁾ приведены уравнения для скорости экстракции (но не изотопного обмена), в которых приняты во внимание обратимость протекающих процессов, комплексообразование в водной фазе и тот факт, что каждая фаза — открытая система.

В данной работе рассматривается определение константы скорости химической реакции, протекающей при экстракции, с помощью изотопного обмена в равновесной системе на примере простейшего случая — экстракции ионов металла M^+ кислотой НА при условии, что в водной фазе протекает медленная реакция $M^+ + A^- \rightleftharpoons MA$, а соединение МА очень быстро (мгновенно) переходит из водной фазы в органическую (кинетическая область — скорость экстракции лимитируется только скоростью реакции *). Константы скорости прямой и обратной реакции равны κ_1 и κ_2 , константа устойчивости соединения МА

$$[MA] / [M^+][A^-] = \beta \quad (1)$$

и коэффициент распределения молекул МА

$$[MA]_o / [MA]_в = q_{MA}. \quad (2)$$

Так как при изотопном обмене концентрация A^- в водной фазе $[A^-]_в$ — постоянная величина, то примем, что $\kappa_1[A^-]_в = \kappa_1'$ и $\beta[A^-]_в = \beta'$.

Элемент М мечен радиоактивным изотопом, в исходном водном растворе достигнуто равновесие при распределении этого изотопа между М и МА и общая активность водной фазы (исходная) до контакта фаз равна $I_{исх}$ (например, имп/мин·л), активность органической фазы до контакта равна нулю.

Объемы водной и органической фаз равны, аналитическая концентрация М в водной фазе $C_в = [M]_в + [MA]_в$, в органической — $[MA]_o$.

Так как распределение МА между фазами происходит «мгновенно», то удельная активность МА в водной и органической фазах a_{MA} в любой мо-

* В любой момент времени концентрации экстрагируемого соединения в обеих фазах очень мало (в пределе на бесконечно малую величину) отличаются от равновесных.

мент времени одинакова. Поэтому

$$\begin{aligned} I_{\text{исх}} &= I_{\text{М}} + \alpha_{\text{МА}} [\text{МА}]_{\text{в}} + \alpha_{\text{МА}} [\text{МА}]_{\text{о}} = \\ &= I_{\text{М}} + \alpha_{\text{МА}} [\text{МА}]_{\text{о}} \left(\frac{1}{q_{\text{МА}}} + 1 \right) = I_{\text{М}} + I_{\text{о}} \frac{q_{\text{МА}} + 1}{q_{\text{МА}}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $I_{\text{М}}$ — активность ионов M^+ в водной фазе, $I_{\text{о}}$ — активность МА в органической фазе. Тогда

$$\begin{aligned} - \left(\frac{q_{\text{МА}} + 1}{q_{\text{МА}}} \right) \frac{dI_{\text{о}}}{dt} &= \frac{dI_{\text{М}}}{dt} = R(-\alpha_{\text{М}} + \alpha_{\text{МА}}) = \\ &= -\alpha_{\text{М}} \kappa'_1 [\text{М}] + \alpha_{\text{МА}} \kappa_2 [\text{МА}]_{\text{в}} = -I_{\text{М}} \kappa'_1 + \frac{I_{\text{о}} \kappa_2}{q_{\text{МА}}}, \end{aligned} \quad (4)$$

где $R = \kappa'_1 [\text{М}] = \kappa_2 [\text{МА}]$ — скорость перехода радиоактивного изотопа из ионов M^+ в МА и обратно; $\alpha_{\text{М}}$ — удельная активность M^+ . Из уравнений (4) и (3) следует, что

$$-dI_{\text{о}}/dt = aI_{\text{о}} - b, \quad (5)$$

где

$$a = \kappa'_1 + \kappa_2 / (q_{\text{МА}} + 1), \quad (6)$$

$$b = q_{\text{МА}} \kappa'_1 I_{\text{исх}} / (q_{\text{МА}} + 1). \quad (7)$$

Интегрируя уравнение (5), получаем:

$$\ln(aI_{\text{о}} - b) = -at + Q, \quad (8)$$

где Q — постоянная интегрирования. При $t = 0$, $I_{\text{о}} = I_{\text{о}}^0$, где $I_{\text{о}}^0$ — активность органической фазы в начальный момент. Она не равна нулю (даже если исходная органическая фаза неактивна), потому что при контакте фаз удельная активность МА в обеих фазах «мгновенно» становится одинаковой. Поэтому

$$\ln((aI_{\text{о}} - b) / (aI_{\text{о}}^0 - b)) = \ln(I_{\text{о}} - b/a) / (I_{\text{о}}^0 - b/a) = -at.$$

При $t \rightarrow \infty$, $I_{\text{о}} = I_{\text{о(р)}}$, где $I_{\text{о(р)}}$ — активность органической фазы, когда достигнуто равновесие при изотопном обмене, $I_{\text{о(р)}} - b/a \rightarrow 0$ и $b/a = I_{\text{о(р)}}$. Тогда

$$\ln((I_{\text{о}} - I_{\text{о(р)}}) / (I_{\text{о}}^0 - I_{\text{о(р)}})) = \ln((I_{\text{о(р)}} - I_{\text{о}}) / (I_{\text{о(р)}} - I_{\text{о}}^0)) = -at. \quad (9)$$

Так как

$$C_{\text{в}} = [\text{М}] + [\text{МА}]_{\text{в}} = [\text{МА}]_{\text{в}}((\beta' + 1) / \beta'), \quad (10)$$

то активность молекул МА в водной фазе до контакта фаз

$$I_{\text{МА(исх)}} = \frac{I_{\text{исх}}}{c_{\text{в}}} [\text{МА}]_{\text{в}} = \frac{I_{\text{исх}} \beta'}{\beta' + 1}. \quad (11)$$

Активные молекулы «мгновенно» распределяются между фазами и поэтому

$$I_{\text{о}}^0 = \frac{I_{\text{МА(исх)}} [\text{МА}]_{\text{о}}}{[\text{МА}]_{\text{в}} + [\text{МА}]_{\text{о}}} = \frac{I_{\text{исх}} \beta' q_{\text{МА}}}{(\beta' + 1)(q_{\text{МА}} + 1)}, \quad (12)$$

где $I_{\text{МА(исх)}} / ([\text{МА}]_{\text{в}} + [\text{МА}]_{\text{о}})$ — удельная активность молекул МА в начальный момент в каждой фазе.

$$I_{\text{о(р)}} = \frac{I_{\text{исх}} [\text{МА}]_{\text{о(р)}}}{c_{\text{в(р)}} + [\text{МА}]_{\text{о(р)}}} = \frac{\beta' q_{\text{МА}} I_{\text{исх}}}{\beta' q_{\text{МА}} + \beta' + 1}. \quad (13)$$

Так как $\kappa'_1 / \kappa_2 = \beta'$, то из уравнений (6) и (7) можно получить приведенное значение.

Активность водной фазы в любой момент времени $I_{\text{в}} = I_{\text{исх}} - I_{\text{о}}$. Поэтому $-dI_{\text{в}}/dt = dI_{\text{о}}/dt = b - a(I_{\text{исх}} - I_{\text{в}}) = aI_{\text{в}} - c$, где

$$c = aI_{\text{исх}} - b. \quad (14)$$

Интегрируя, подобно предыдущему, получим, что

$$\ln ((I_{\text{в}} - I_{\text{в(р)}}) / (I_{\text{в}}^0 - I_{\text{в(р)}})) = -at, \quad (15)$$

где $I_{\text{в}}^0$ — активность водной фазы в начальный момент (после «мгновенного» распределения между фазами), $I_{\text{в(р)}} = c/a$ — равновесная активность водной фазы. При этом

$$I_{\text{в}}^0 = I_{\text{исх}} - I_{\text{о}}^0 = \frac{(\beta' + q_{\text{МА}} + 1) I_{\text{исх}}}{(\beta' + 1)(q_{\text{МА}} + 1)}; \quad I_{\text{в(р)}} = I - I_{\text{о(р)}} = \frac{(\beta' + 1) I_{\text{исх}}}{\beta' q_{\text{МА}} + \beta' + 1}. \quad (16)$$

Очень быстрый переход части экстрагируемого соединения из водной фазы в органическую наблюдался в (13), и автор определял коэффициент распределения в нулевой момент времени. Величины $I_{\text{о}}$ и $I_{\text{в}}$ легко измеряются. Поэтому, определив a из уравнения (9) или (15) и приняв во внимание, что $b = aI_{\text{о(р)}}$ или $c = aI_{\text{в(р)}}$, а также зная $q_{\text{МА}}$ и $I_{\text{исх}}$, можно найти κ_1' и κ_2 .

Так как $I_{\text{МА}} = I_{\text{исх}} - I_{\text{М}} - I_{\text{о}}$, то с помощью уравнения (3) получим, что

$$I_{\text{МА}} = I_{\text{о}} / q_{\text{МА}}, \quad (17)$$

а из условия $I_{\text{М}} = I_{\text{в}} - I_{\text{МА}}$

$$I_{\text{М}} = ((q_{\text{МА}} + 1)I_{\text{в}} - I_{\text{исх}}) / q_{\text{МА}}. \quad (18)$$

Таким образом, можно найти активность каждой формы, измеряя активность водной и органической фаз.

Для характеристики скорости изотопного обмена часто используется постоянная скорость перехода R . Уравнение (4) с помощью (17) и (18) можно представить в виде

$$\frac{dI_{\text{М}}}{dt} = \frac{q_{\text{МА}} + 1}{q_{\text{МА}}} \frac{dI_{\text{в}}}{dt} = \left[-\frac{(q_{\text{МА}} + 1) I_{\text{в}} - I_{\text{о}}}{q_{\text{МА}} [\text{М}]} + \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{в}}}{q_{\text{МА}} [\text{МА}]_{\text{в}}} \right] R,$$

откуда

$$dI_{\text{в}} / dt = -(a'I_{\text{в}} - b')R / f, \quad (19)$$

где

$$a' = [\text{МА}]_{\text{о}} + C_{\text{в}}, \quad (20)$$

$$b' = C_{\text{в}} I_{\text{исх}}, \quad (21)$$

$$f = [\text{М}][\text{МА}]_{\text{в}}(q_{\text{МА}} + 1). \quad (22)$$

Тогда

$$\frac{dI_{\text{в}}}{a'I_{\text{в}} - b'} = -\frac{R}{f} dt. \quad (23)$$

Из этого следует, что

$$\ln ((I_{\text{в}} - b'/a') / (I_{\text{в}}^0 - b'/a')) = a'Rt/f \quad (24)$$

или

$$\ln ((I_{\text{в}} - I_{\text{в(р)}}) / (I_{\text{в}}^0 - I_{\text{в(р)}})) = -a'Rt/f. \quad (25)$$

Можно показать, что $a'R/f = a$.

Через промежуток времени $t = t_{1/2}$, $(I_{\text{в}} - I_{\text{в(р)}}) / (I_{\text{в}}^0 - I_{\text{в(р)}}) = 1/2$ или $I_{\text{в}} = 1/2(I_{\text{в}}^0 + I_{\text{в(р)}})$. Тогда

$$\kappa_1' = \frac{R}{[\text{М}]} = \frac{0,693 [\text{МА}]_{\text{в}} (q_{\text{МА}} + 1)}{(C_{\text{в}} + [\text{МА}]_{\text{о}}) t_{1/2}}, \quad (26a)$$

$$\kappa_2 = \frac{R}{[\text{МА}]_{\text{в}}} = \frac{0,693 [\text{М}] (q_{\text{МА}} + 1)}{(C_{\text{в}} + [\text{МА}]_{\text{о}}) t_{1/2}}. \quad (27a)$$

Если ввести аналитический коэффициент распределения

$$q = [\text{МА}]_{\text{о}} / C_{\text{в}} = \beta' q_{\text{МА}} / (\beta' + 1), \quad (28)$$

то из уравнений (26а), (27а), (28) и (10) получим

$$\kappa_1' = \frac{0,693 (q_{\text{МА}} + 1) \beta'}{(q + 1) (\beta' + 1) t_{1/2}} = \frac{0,693 (q_{\text{МА}} + 1) q}{(q + 1) q_{\text{МА}} t_{1/2}}, \quad (26б)$$

$$\kappa_2 = 0,693 (q_{\text{МА}} + 1) q / \beta' (q + 1) q_{\text{МА}} t_{1/2}. \quad (27б)$$

Последнее уравнение можно было бы получить непосредственно из условия $\kappa_1' / \kappa_2 = \beta'$ и значения κ_1' .

Следовательно, определение констант скорости гетерофазных реакций с помощью изотопного обмена в кинетической области значительно отличается от их определения в гомогенной системе.

Поступило
1 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Б. Нейман, Д. Гал, Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике, М., 1970. ² О. Майерс, Р. Прествуд, В. ки, Использование радиоактивности при химическом исследовании, ИЛ, 1954. ³ М. Н. Гайсинский, Ядерная химия и ее применение, ИЛ, 1954. ⁴ В. Н. Максимов, В. З. Иофа, ДАН, **168**, № 4, 854 (1966). ⁵ W. J. McDowell, C. F. Coleman, Solvent Extraction Chemistry, North-Holland, 1967, p. 541. ⁶ W. J. McDowell, C. F. Coleman, J. Inorg. and Nucl. Chem., **29**, 5, 1325 (1968). ⁷ А. Н. Бантыш, Е. В. Добиха, Д. А. Князев, Радиохимия, **10**, 5, 557 (1968). ⁸ Б. З. Иофа, Теоретич. основы химич. технол., **3**, 3, 469 (1969). ⁹ Г. И. Киреев, Исследование кинетики реакций методом изотопного обмена, Автореф. диссертации, МГУ, 1969. ¹⁰ В. В. Фомин, Г. А. Леман, Е. П. Майорова, ДАН, **191**, № 1 (1971). ¹¹ В. В. Фомин, Г. А. Леман, Е. П. Майорова, ЖНХ, **16**, 8, 2215 (1971). ¹² В. В. Фомин, ДАН, **196**, № 6, 1400 (1971). ¹³ Б. З. Иофа, Экстракция непереходных элементов из растворов галогеноводородных кислот. Докторская диссертация, МГУ, 1971.