

УДК 531.4-542.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. В. ФОМИН

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ГЕТЕРОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ. ЭКСТРАКЦИЯ С ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИЕЙ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Медленные реакции в водной фазе, определяющие скорость экстракции, в которых не принимает участие экстрагент, мы называем побочными ⁽¹⁾. В данной статье рассматривается зависимость скорости изотопного обмена между фазами от скорости побочной реакции.

Примем, что в водной фазе протекает медленная реакция



например, $HSbCl_6 + H_2O \rightleftharpoons HSbCl_5(OH) + HCl$, определяющая скорость экстракции, как это показано в ⁽²⁾, при экстракции сурьмы из соляных растворов спиртами. Соединение МА очень быстро («мгновенно») распределяется между фазами (кинетическая область), соединение МС не переходит в органическую фазу.

Для изучения скорости изотопного обмена между фазами можно применить два способа: 1) два водных раствора одинакового состава, в одном из которых все соединения, меченные радиоактивным изотопом М*, контактируются с органическими фазами одинакового состава до установления равновесия при экстракции и изотопном обмене, затем фазы разделяются. Для изучения скорости изотопного обмена водная фаза одной системы контактируется с органической фазой другой системы; 2) радиоактивная метка в виде соединения М*А при энергичном перемешивании вводится в водную фазу в таких количествах, чтобы не вызвать изменения состава фазы по всем компонентам, и водный раствор выдерживается до установления равновесия при изотопном обмене. При энергичном перемешивании фаз удельная активность молекул МА в водной и органической фазах «мгновенно» делается одинаковой, дальнейшее изменение активности фаз определяется скоростью реакции (1).

Скорость этой реакции

$$d[MC]/dt = \kappa'_1[MA]_в - \kappa'_2[MC]_в, \quad (1)$$

где $\kappa'_1 = \kappa[B]_в$, $\kappa'_2 = \kappa_2[D]_в$, а κ_1 и κ_2 — константы скорости прямой и обратной реакции. Так как система находится в равновесии, то

$$\kappa'_1[MA]_в = \kappa'_2[MC]_в = R, \quad (2)$$

$[MA]_0 = q_{MA}[MA]_в$, $[MC]_в = \beta'[MA]_в$, где $\beta' = \beta[B]_в/[D]_в$, q_{MA} — коэффициент распределения молекул МА, а β — константа равновесия реакции (1).

Аналитическая концентрация М в водной фазе $C_в = (1 + \beta')[MA]_в$, поэтому

$$[MA]_в = C_в / (1 + \beta'), \quad (3)$$

$$[MC]_в = \beta' C_в / (1 + \beta'). \quad (4)$$

Если α_{MA} и α_{MC} — удельные активности соединений МА и МС в водной фазе в любой момент времени, то изменение, например, активности соединения МС, выраженное числом импульсов в минуту на моль,

$$dI_{MC} / dt = (\alpha_{MA} - \alpha_{MC})R. \quad (5)$$

При равных объемах фаз

$$I_{\text{исх}} = \alpha_{\text{МА}}[\text{МА}]_{\text{в}} + \alpha_{\text{о}}[\text{МА}]_{\text{о}} + \alpha_{\text{МС}}[\text{МС}]_{\text{в}}, \quad (6)$$

где $I_{\text{исх}}$ — общая активность единицы объема водной фазы до контакта фаз, $\alpha_{\text{о}}$ — удельная активность соединения МА в органической фазе. Так как обмен молекулами МА между фазами протекает очень быстро, то $\alpha_{\text{МА}} = \alpha_{\text{о}}$.

Из условий равновесия и уравнения (6) получим

$$I_{\text{исх}} = \alpha_{\text{о}} \left(\frac{1}{q_{\text{МА}}} + 1 \right) [\text{МА}]_{\text{о}} + \alpha_{\text{МС}} [\text{МС}]_{\text{в}} = I_{\text{о}} \left(\frac{1}{q_{\text{МА}}} + 1 \right) + I_{\text{МС}}, \quad (7)$$

где $I_{\text{о}} = I_{\text{исх}} - I_{\text{в}}$, а $I_{\text{о}}$ — активность единицы объема органической фазы, $I_{\text{в}}$ — общая активность единицы объема водной фазы. Из уравнения (7) следует, что

$$I_{\text{МС}} = [(q_{\text{МА}} + 1)I_{\text{в}} - I_{\text{исх}}] / q_{\text{МА}}. \quad (8)$$

Поэтому

$$\alpha_{\text{МС}} = I_{\text{МС}} / [\text{МС}] = (\beta' + 1) [(q_{\text{МА}} + 1)I_{\text{в}} - I_{\text{исх}}] / \beta' q_{\text{МА}} C_{\text{в}}, \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{МА}} = \alpha_{\text{о}} = I_{\text{о}} / [\text{МА}]_{\text{о}} = (\beta' + 1) (I_{\text{исх}} - I_{\text{в}}) / q_{\text{МА}} C_{\text{в}}. \quad (10)$$

Из уравнений (8), (5), (9) и (10) получаем, что

$$\frac{dI_{\text{МС}}}{dt} = \frac{(q_{\text{МА}} + 1)}{q_{\text{МА}}} \frac{dI_{\text{в}}}{dt} = \frac{R(\beta' + 1)}{\beta' q_{\text{МА}} C_{\text{в}}} [(\beta' + 1)I_{\text{исх}} - (\beta' + q_{\text{МА}} + 1)I_{\text{в}}],$$

откуда

$$-dI_{\text{в}} / dt = R'(aI_{\text{в}} - b), \quad (11a)$$

где

$$R' = R(\beta' + 1) / \beta' (q_{\text{МА}} + 1) C_{\text{в}}, \quad (12)$$

$$a = q_{\text{МА}} + \beta' + 1, \quad (13)$$

$$b = (\beta' + 1)I_{\text{исх}}. \quad (14)$$

После интегрирования уравнения (11a) имеем, что

$$\ln(aI_{\text{в}} - b) = -aR't + Q. \quad (11b)$$

где Q — постоянная интегрирования, которая находится из условия, что при $t = 0$ $I_{\text{в}} = I_{\text{в}}^0$. Величина $I_{\text{в}}^0$ — активность водной фазы в начальный момент, когда установилось равновесие при обмене молекул МА между фазами, но практически не было обмена ионами M^+ между молекулами МА и МС.

Исключив из уравнения (11b) Q , найдем, что

$$\ln((aI_{\text{в}} - b)/(aI_{\text{в}}^0 - b)) = \ln((I_{\text{в}} - I_{\text{вр}})/(I_{\text{в}}^0 - I_{\text{вр}})) = -aR't. \quad (15)$$

Так как при $t \rightarrow \infty$, $I_{\text{в}} \rightarrow I_{\text{вр}}$, где $I_{\text{вр}}$ — активность водной фазы в равновесии, $I_{\text{в}} - b/a \rightarrow 0$, откуда $I_{\text{вр}} = b/a$.

В равновесии $I_{\text{исх}} = \alpha_{\text{р}}([\text{МА}]_{\text{р}} + [\text{МА}]_{\text{о}} + [\text{МС}]_{\text{в}}) = \alpha_{\text{р}}[\text{МА}]_{\text{в}}(q_{\text{МА}} + \beta' + 1) = \frac{\alpha_{\text{р}}(q_{\text{МА}} + \beta' + 1)}{\beta' + 1}$, где $\alpha_{\text{р}}$ — удельная активность всех соединений, содержащих М, в равновесии, поэтому

$$\alpha_{\text{р}} = \frac{(1 + \beta')I_{\text{исх}}}{(q_{\text{МА}} + \beta' + 1)C_{\text{в}}}, \quad I_{\text{вр}} = \alpha_{\text{р}}([\text{МА}]_{\text{в}} + [\text{МС}]_{\text{в}}) = \alpha_{\text{р}}C_{\text{в}} = \frac{(\beta' + 1)I_{\text{исх}}}{q_{\text{МА}} + \beta' + 1}.$$

Из уравнений (12) и (13)

$$aR' = (R(1 + \beta')(q_{\text{МА}} + \beta' + 1)) / (\beta'(q_{\text{МА}} + 1)C_{\text{в}}). \quad (16)$$

Аналитический коэффициент распределения для рассматриваемой системы

$$q = [\text{MA}]_o / ([\text{MA}]_в + [\text{MC}]_в) = q_{\text{MA}} / (\beta' + 1), \quad (17)$$

поэтому из уравнений (2), (12), (16), (17) следует, что

$$aR' = \kappa_1' q_{\text{MA}} (q + 1) / (\beta' q (q_{\text{MA}} + 1)). \quad (18)$$

Если в исходном водном растворе было достигнуто равновесие при изотопном обмене (первый случай), то удельная активность всех соединений была равна $\alpha^0 = I_{\text{исх}} / C_{\text{вр}}$, где $C_{\text{вр}}$ — концентрация МА + МС в водной фазе, $I_{\text{исх}}$ — общая активность этой фазы. При этом активные молекулы МА при контакте фаз «мгновенно» распределятся между фазами и удельная активность молекул МА в обеих фазах в начальный момент будет $\alpha_o[\text{MA}]_в / ([\text{MA}]_в + [\text{MA}]_o)$. Поэтому

$$I_v^0 = \alpha^0 [\text{MC}] + \alpha^0 [\text{MA}]_в^2 / ([\text{MA}]_в + [\text{MA}]_o) = I_{\text{исх}} (q\beta' + 1) / (q_{\text{MA}} + 1). \quad (19)$$

Если фазы были приведены в равновесие и радиоактивный изотоп был введен в водную фазу при интенсивном перемешивании фаз, то $\alpha_{\text{MA}}^0 = \alpha_o^0 = I_{\text{исх}} / ((q_{\text{MA}} + 1) [\text{MA}]_в)$, поэтому $I_v^0 = \alpha_{\text{MA}}^0 [\text{MA}]_в = I_{\text{исх}} / (q_{\text{MA}} + 1)$.

Из графика $\ln \frac{I_v - I_{\text{вр}}}{I_v^0 - I_{\text{вр}}}$ как функции t можно найти aR' , а затем из уравнения (13) — κ_1' , если известны значения q , q_{MA} , β' , а зная β' , можно определить κ_2 .

Таким образом, определение констант скорости побочной реакции методом изотопного обмена в кинетической области даже в случае относительно простой реакции требует знания аналитического коэффициента распределения, коэффициента распределения экстрагируемого соединения и константы равновесия соответствующей реакции.

Иногда в уравнение изотопного обмена вводится время полуобмена, например, в данном случае $t^{1/2}$, при котором

$$(I_v' - I_{\text{вр}}) / (I_v^0 - I_{\text{вр}}) = 1/2. \quad (20)$$

Из уравнения (15) следует, что $aR' t^{1/2} = \ln 2$, поэтому, зная $t^{1/2}$, q_{MA} и β' , можно найти константы скорости.

Получено уравнение для скорости изотопного обмена в гетерофазной системе жидкость — жидкость, если скорость обмена определяется скоростью медленной реакции $\text{MA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{MC} + \text{D}$ в одной из фаз, позволяющее определить константу скорости соответствующей реакции.

Поступило
20 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Фоми н, Сборн. Химия процессов экстракции, «Наука», 1972, стр. 102.
- ² Б. З. Ио ф а, Докторская диссертация, МГУ, 1971.