

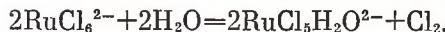
УДК 542.61+546.96

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. МУШКАЕВ, член-корреспондент АН СССР Аи. Н. НЕСМЕЯНОВ,
Б. З. ИОФА, В. А. ЛОПАТИН

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЭКСТРАКЦИИ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО
РУТЕНИЯ ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ**

Экстракция металлов из водных растворов их солей органическими растворителями часто сопровождается химической реакцией в водной фазе, которая может определять скорость экстракции. Подобные системы были рассмотрены Фоминым (¹⁻³) для случаев медленных реакций образования экстрагируемого соединения и изотопного обмена, происходящих в водной фазе и определяющих скорость экстракции. Но в некоторых случаях экстракция может быть осложнена химической реакцией и в органической фазе. Нами изучалась экстракция четырехвалентного рутения в виде RuCl_6^{2-} *н*-амиловым спиртом и трибутилфосфатом (ТБФ), идущая по гидратно-сольватному механизму. При сравнении электронных спектров поглощения (э.с.п.) исходных растворов, экстрактов и рафинатов в э.с.п. рафината появляется новый (по сравнению с э.с.п. исходного раствора) максимум, соответствующий э.с.п. трехвалентного рутения (⁴). На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения RuCl_6^{2-} при экстракции из 6 *M* HCl *н*-амиловым спиртом и ТБФ. В случае экстракции из 4 и 8 *M* HCl наблюдаются точно такие же изменения. Э.с.п. экстракта сначала полностью совпадает с э.с.п. исходного раствора Ru(IV), и только при больших временах перемешивания фаз в нем появляется такой же новый максимум, как и в рафинате. Появление этого максимума свидетельствует о восстановлении Ru(IV) до Ru(III), происходящем в процессе экстракции. О возможности такого восстановления при экстракции упоминалось в работах (^{5, 6}), однако экспериментальных данных не приводилось. Поскольку при выдерживании исходного раствора без экстрагента в течение времени, соизмеримого со временем экстракции (несколько часов), в его э.с.п. никаких изменений не наблюдалось, следовательно, можно предположить, что восстановление происходит преимущественно в органической фазе или только в органической фазе. Отсутствие максимума светопоглощения, связанного с Ru(III), в э.с.п. экстракта объясняется тем, что образующийся при восстановлении трехвалентный рутений при экстракции в этих условиях имеет малый коэффициент распределения и при распределении между фазами накапливается в водной фазе. Увеличение интенсивности максимума поглощения, связанного с Ru(III), в рафинате с увеличением времени экстракции и появление этого максимума в э.с.п. экстракта при больших временах перемешивания подтверждает это предположение, а также говорит о необратимости процесса восстановления. Таким образом, экстракция RuCl_6^{2-} из HCl *н*-амиловым спиртом и ТБФ осложнена необратимой медленной реакцией восстановления Ru(IV) до Ru(III), и кинетика экстракции RuCl_6^{2-} определяется процессом его восстановления, протекающим в органической фазе. Восстановление может идти, например, по предложенному в работе (⁶) уравнению:



При исследовании кинетики процесса восстановления Ru(IV) нами были сделаны следующие допущения: реакция восстановления необрати-

ма и протекает по первому порядку, распределение вещества между фазами происходит очень быстро, т. е. $k_{\text{экст}} \gg k_{\text{хим. реакции}}$, и практически в любой момент времени существует экстракционное равновесие. С учетом этих предположений, правомочность которых подтверждается нашими спектрофотометрическими данными, исследуемый процесс описывается следующей схемой:



где $y = [\text{RuCl}_6^{2-}]_v$; $Y = [\text{RuCl}_6^{2-}]_{\text{опр}}$; $z = [\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}]_v$; $Z = [\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}]_{\text{опр}}$, а k и k' — константы скорости реакции восстановления в водной и органической фазах.

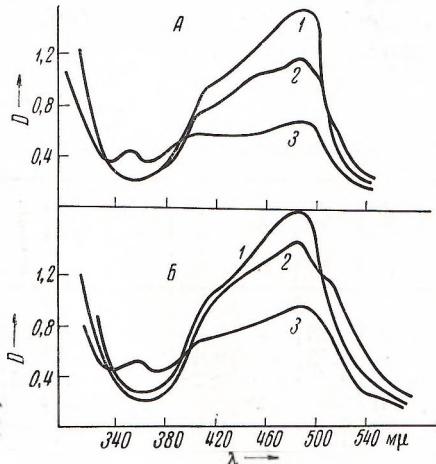


Рис. 1

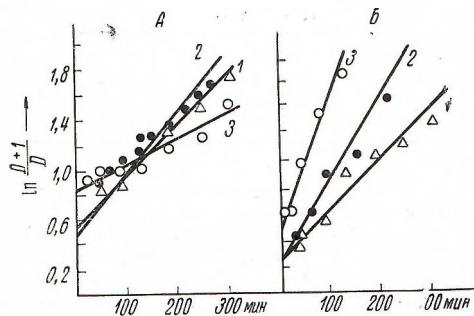


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения Ru (IV) при экстракции из 6 M HCl *n*-амиловым спиртом (A) и ТБФ (B). 1 — э.сп. исходного раствора, 2 — э.сп. экстракта, 3 — э.сп. фильтата

Рис. 2. Зависимость $\ln[(D(t)+1)/D(t)]$ от времени перемешивания фаз при экстракции Ru (IV) из HCl *n*-амиловым спиртом (A), ТБФ (B). 1 — экстракция из 4 M HCl, 2 — экстракция из 6 M HCl, 3 — экстракция из 8 M HCl

нической фазах соответственно. Константы k и k' могут быть вычислены, исходя из экспериментально определяемой зависимости наблюдаемого коэффициента распределения $D(t) = (Y+Z)/(y+z)$ от времени контакта фаз. Зависимость $D(t)$ можно найти из уравнений, описывающих изменение суммарной концентрации Ru (IV) и Ru (III)

$$-\frac{d}{dt}(y+Y)=ky+k'Y; \quad y+Y+z+Z=C^0, \quad (2)$$

где C^0 — исходная аналитическая концентрация Ru (IV) в водной фазе. Соотношение для C^0 выполняется в любой момент времени при равных объемах водной и органической фаз. Записав парциальные коэффициенты распределения $D_{\text{Ru(IV)}}=D_1=Y/y$ и $D_{\text{Ru(III)}}=D_2=Z/z$ и принимая во внимание сделанное допущение ($k_{\text{экст}} \gg k$ и k'), получаем из (2) уравнения для y и z :

$$-(1+D_1)\frac{dy}{dt}=(k+k'D_1)y; \quad z=[C^0-(1+D_1)y]/(1+D_2). \quad (3)$$

Так как распределение рутения между фазами осуществляется очень быстро, т. е. «мгновенно», то, принимая время установления экстракционного равновесия за $t=0$, находим начальные условия для уравнения (3). При $t=0$:

$$z=0, \quad Z=0, \quad y=C^0/(1+D_1). \quad (4)$$

Решение уравнений (3) с условием (4) имеет вид:

$$y = [C^0/(1+D_1)]e^{-\mu t}, \quad z = [C^0/(1+D_2)](1 - e^{-\mu t}). \quad (5)$$

Подставляя выражения (5) в соотношение для $D(t)$ после некоторых преобразований получим

$$[D(t)+1]/[D(t)-D_2] = [(D_1+1)/(D_1-D_2)]e^{\mu t}, \quad (6)$$

где $\mu = (k+k'D_1)/(1+D_1)$.

Формулу (6) можно использовать не только для нахождения величины μ , но и для оценки величин D_1 и D_2 . В самом деле, в предельном случае при $t \rightarrow 0$, $D(t) \rightarrow D_1$, а при $t \rightarrow \infty$, $D(t) \rightarrow D_2$. Определяя D_2 по плато кинетической кривой $D(t)$, находим μ из графика зависимости $\ln[(D(t)+1)/(D(t)-D_2)]$ от t , а D_1 получим экстраполяцией на 0.

Таблица 1

Кинетика экстракции Ru(IV) из HCl амиловым спиртом и ТБФ

C_{HCl}, M	Экстрагент	10 мин.	20 мин.	30 мин.	40 мин.	60 мин.	80 мин.	90 мин.	120 мин.	150 мин.	180 мин.	210 мин.	240 мин.	280 мин.	300 мин.	400 мин.
4	AC	1,16	1,12	—	0,76	—	0,73	—	0,40	—	0,38	—	0,30	—	0,22	0,16
	ТБФ	2,72	2,53	—	1,81	—	1,20	—	0,62	—	0,52	—	0,44	—	0,35	0,25
6	AC	1,27	—	1,08	0,68	0,59	—	0,53	0,47	0,40	0,35	0,30	0,29	0,25	0,24	0,14
	ТБФ	—	—	1,81	—	1,08	—	0,64	—	0,51	—	0,28	—	0,13	—	0,06
8	AC	1,16	1,11	—	1,00	—	0,83	—	0,82	—	0,80	—	0,75	—	0,62	—
	ТБФ	1,19	1,13	—	0,57	—	0,32	—	0,21	—	0,11	—	0,05	—	0,03	—

Были проделаны опыты по исследованию кинетики экстракции Ru(IV) в форме $RuCl_6^{2-}$ из 4,6 и 8 M HCl н-амиловым спиртом и ТБФ. Коэффициенты распределения рутения измерялись при помощи радиоактивного изотопа Ru^{106} . Определялась зависимость измеряемого коэффициента распределения рутения $D(t)$ от времени контакта фаз (t , мин). Опытные данные (средние значения из нескольких определений) приведены в табл. 1.

Так как при экстракции в этих условиях Ru(III) имеет малые коэффициенты распределения ($<0,1$), то поправкой на D_2 пренебрегаем, за исключением случая экстракции амиловым спиртом из 8 M HCl ($D=0,25$), и строим график зависимости $\ln[(D(t)+1)/D(t)]$ от времени контакта фаз (рис. 2). Экспериментальные данные хорошо описываются прямыми уравнения (6). Из них по уравнению (6) методом наименьших квадратов рассчитаны величины D_1 и $\mu = (k+k'D_1)/(1+D_1)$ для всех кислотностей HCl в случае каждого экстрагента. Средняя квадратичная ошибка определения не превышает 10–15 %.

Таблица 2
Вычисленные значения констант скорости реакции восстановления Ru(IV) ($C_{Ru} = 10^{-4} M$)

C_{HCl}, M	Экстрагент	D_1	$k' \cdot 10^4, \text{сек}^{-1}$
4	AC	1,27	1,2
	ТБФ	3,19	0,9
6	AC	1,35	1,5
	ТБФ	3,63	1,4
8	AC	1,49	0,6
	ТБФ	1,54	2,8

Если бы k и k' были сравнимы по порядку величины, то их разделение в рамках только данного эксперимента не представлялось бы возможным. Однако, согласно нашим спектрофотометрическим данным, реакция восстановления Ru(IV) протекает преимущественно в органической фазе, следовательно, $k \ll k'$, что дает возможность вычислить k' (табл. 2).

Необходимо отметить, что истинные (термодинамические) константы скорости реакции восстановления Ru(IV) в органической фазе определя-

ются соотношением $k' = k_{\text{ист}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{опр}}$. Как видно из табл. 2, вычисленные значения констант скорости реакций восстановления Ru(IV) при экстракции амиловым спиртом и ТБФ являются величинами одного порядка. Следовательно, концентрация ионов водорода и природа растворителя не влияют на скорость процесса восстановления, что служит подтверждением протекания процесса по приведенному выше уравнению реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 VIII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Фомин, ДАН, 196, № 1, 159 (1921). ² В. В. Фомин, ДАН, 203, № 6, 1400 (1971). ³ В. В. Фомин, ДАН, 207, № 6, 1406 (1972). ⁴ S. L. Woodheat, J. M. Fletcher, AERE, Rep. 4123 (1962). ⁵ К. А. Большаков, Н. М. Синицын и др., ЖХХ, 15, 7, 1968 (1971). ⁶ C. K. Jorgensen, Acta chem. scand., 10, 500 (1956).