

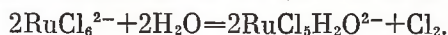
УДК 542.61+546.96

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. МУШКАЕВ, член-корреспондент АН СССР Ап. 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 (<sup>1-3</sup>) 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  $\text{RuCl}_6^{2-}$  *n*-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 (<sup>4</sup>). На рис. 1 в качестве примера приведены спектры поглощения  $\text{RuCl}_6^{2-}$  при экстракции из 6 М  $\text{HCl}$  *n*-амиловым спиртом и ТБФ. В случае экстракции из 4 и 8 М  $\text{HCl}$  наблюдаются точно такие же изменения. Э.с.п. экстракта сначала полностью совпадает с э.с.п. исходного раствора  $\text{Ru(IV)}$ , и только при больших временах перемешивания фаз в нем появляется такой же новый максимум, как и в рафинате. Появление этого максимума свидетельствует о восстановлении  $\text{Ru(IV)}$  до  $\text{Ru(III)}$ , происходящем в процессе экстракции. О возможности такого восстановления при экстракции упоминалось в работах (<sup>5, 6</sup>), 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  $\text{Ru(III)}$ , 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  $\text{Ru(III)}$ , 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  $\text{RuCl}_6^{2-}$  из  $\text{HCl}$  *n*-амиловым спиртом и ТБФ осложнена необратимой медленной реакцией восстановления  $\text{Ru(IV)}$  до  $\text{Ru(III)}$ , и кинетика экстракции  $\text{RuCl}_6^{2-}$  определяется процессом его восстановления, протекающим в органической фазе. Восстановление может идти, например, по предложенному в работе (<sup>6</sup>) уравнению:



При исследовании кинетики процесса восстановления  $\text{Ru(IV)}$  нами были сделаны следующие допущения: реакция восстановления необрати-

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

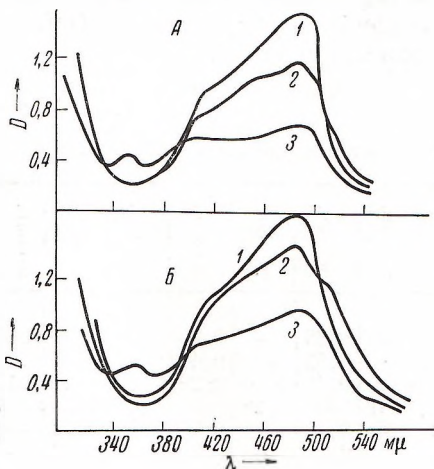
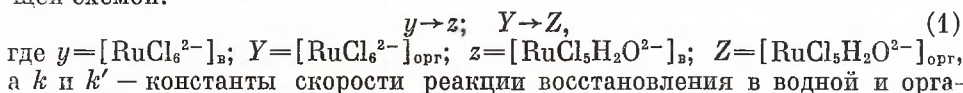


Рис. 1

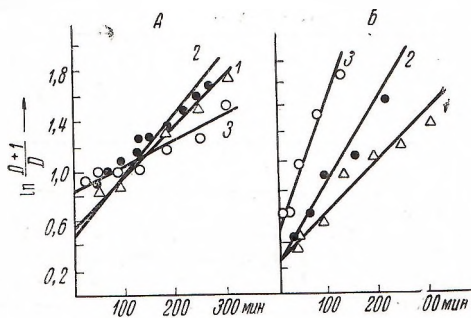


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения Ru (IV) при экстракции из 6 M HCl *n*-амиловым спиртом (А) и ТБФ (Б). 1 — э.с.п. исходного раствора, 2 — э.с.п. экстракта, 3 — э.с.п. рафината

Рис. 2. Зависимость  $\ln[(D(t)+1)/D(t)]$  от времени перемешивания фаз при экстракции Ru (IV) из HCl *n*-амиловым спиртом (А), ТБФ (Б). 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 ( $k_{\text{экстр}} \gg k$  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 величин  $\mu$ , 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  $\mu$  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            | АС         | 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            | АС         | 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            | АС         | 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 *n*-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%.

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-

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            | АС         | 1,27  | 1,2                              |
|              | ТБФ        | 3,19  | 0,9                              |
| 6            | АС         | 1,35  | 1,5                              |
|              | ТБФ        | 3,63  | 1,4                              |
| 8            | АС         | 1,19  | 0,6                              |
|              | ТБФ        | 1,54  | 2,8                              |



ются соотношением  $k' = k_{\text{ист}}(\text{H}_2\text{O})_{\text{орг}}$ . 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

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