

УДК 541.124/.128; 542.61

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ЭКСТРАКЦИИ В КИНЕТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ (РЕАКЦИЯ В ОБЪЕМЕ ФАЗ)

В. В. Фомин и Г. А. Леман

На примерах экстракции индикаторных количеств двух- и трехвалентных элементов из водных растворов их солей растворами кислоты НА в органических растворителях рассмотрена зависимость скорости экстракции в кинетическом режиме от скорости одной или двух медленных реакций в водной фазе с ионом A^- или молекулами НА, а также скорости реакции в водной фазе, в которой не принимает участия экстрагент, показано, что скорость экстракции сложным образом зависит как от констант скорости соответствующих реакций, так и констант устойчивости образующихся комплексных ионов; поэтому результаты работ по определению механизма реакций, определяющих скорость экстракции, в которых не принималось во внимание комплексобразование, в общем случае ошибочны. На примере экстракции одновалентного элемента показана возможность применения предлагаемых методов для определения механизма экстракции макроколичеств этого элемента.

Библиография — 83 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1066
II. Одна медленная реакция с экстрагентом (кислотой НА) в водной фазе	1013
III. Две медленных реакции с экстрагентом в водной фазе	1024
IV. Экстракция с побочной реакцией	1026
V. Определение фазы, в которой протекает реакция	1028
VI. Скорость экстракции в кинетическом режиме в случае макроконцентраций компонентов	1030

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение скорости экстракции представляет существенный практический интерес, так как от скорости зависят производительность или размеры экстракционных аппаратов. Скорость экстракции представляет также теоретический интерес, так как позволяет установить механизм экстракции, что нельзя сделать, изучая только экстракционные равновесия.

Экстракция неорганических соединений обычно сопровождается химическими реакциями: образованием солей при экстракции кислотами и аминами, сольватов — при экстракции нейтральными экстрагентами¹. Кроме реакций с экстрагентами, могут протекать другие реакции, например, в водной фазе — реакции комплексобразования и гидролиза, определяющие скорость экстракции. Подобные реакции, без участия экстрагента, мы называем «побочными»². Несомненно, медленным смещением равновесия в реакции гидролиза объясняется зависимость коэффициентов распределения от времени при экстракции циркония из азотнокислых растворов растворами дикрезилфосфорной кислоты в органических растворителях³.

Реакции могут протекать как в объеме фаз, так и на границе их раздела, поэтому различают гетерофазные и гетерогенные реакции⁴.

Широкое и все возрастающее применение экстракции в технологии сопровождается повышением внимания к вопросу о скорости экстрак-

ции, что отмечено, например, в обзоре, опубликованном в 1964 г.⁵ К настоящему времени количество работ по этой тематике значительно возросло. Однако в большей части опубликованных работ авторы ограничиваются характеристикой зависимости степени извлечения или коэффициента распределения от времени, но не устанавливают механизм процесса, определяющего скорость экстракции.

Экстракция всегда связана с переносом вещества из одной фазы в другую (массопередачей), а поэтому ее скорость может определяться: скоростью протекающей реакции, скоростью массопередачи, либо скоростями обоих процессов.

Если скорость экстракции зависит только от скорости химической реакции, то говорят, что процесс протекает в кинетическом режиме, если только от скорости массопередачи,— то в диффузионном режиме, если же от скоростей реакции и массопередачи,— то процесс протекает в смешанном режиме.

В кинетическом режиме скорость массопередачи столь велика, что в любой момент времени для соединения, переходящего из одной фазы в другую, практически устанавливается равновесное распределение между фазами^{6, 7}; но при экстракции это справедливо только для данного соединения, а не для всех соединений экстрагируемого элемента, существующих в изучаемой системе.

Например, если при экстракции железа из водных растворов неорганических кислот растворами ацетилацетона в водной фазе медленно образуется FeA_3 (A — анион ацетилацетона) и только это соединение переходит в органическую фазу, то в кинетическом режиме очень быстро («мгновенно») устанавливается равновесие, для его распределения между фазами, но требуется длительное время для установления равновесия при определении аналитических концентраций железа.

В диффузионном режиме скорости химических реакций в рассматриваемой системе столь велики, что практически в каждой фазе существует равновесие между всеми находящимися в ней соединениями, но нет равновесия между фазами.

Скорость массопередачи зависит от интенсивности перемешивания фаз, определяющей скорость переноса вещества из объема фазы к ее поверхности и от поверхности в объем, а также от величины поверхности раздела фаз. В кинетическом режиме скорость массопередачи так велика, что изменение поверхности и интенсивности перемешивания практически не нарушает равновесия при распределении экстрагируемого соединения, и изменение его концентрации обусловлено только скоростью химической реакции; поэтому скорость экстракции в этой области не зависит ни от величины поверхности, ни от интенсивности перемешивания фаз.

В диффузионном и смешанном режиме скорость экстракции зависит от скорости массопередачи, а поэтому от интенсивности перемешивания и поверхности раздела фаз. Только доказав, что подобная зависимость существует, можно утверждать, что процесс протекает в одном из указанных режимов.

Однако, если экстракция сопровождается реакцией на поверхности раздела фаз, то в кинетическом режиме скорость экстракции не зависит от интенсивности перемешивания при постоянной поверхности раздела фаз, но меняется с изменением величины поверхности при постоянной интенсивности перемешивания. Именно поэтому при определении режима, в котором протекает процесс, необходимо определение зависимости скорости как от интенсивности перемешивания при постоянной по-

верхности, так и от величины поверхности раздела фаз при постоянной интенсивности перемешивания.

В смешанном режиме, так же как и в диффузионном, скорость экстракции зависит от интенсивности перемешивания и величины поверхности раздела фаз, что затрудняет решение вопроса о режиме, но, как будет показано далее, существуют методы, позволяющие определить, имеет ли место один процесс (диффузионный режим) или два, протекающие со сравнимыми скоростями.

Обычно при увеличении интенсивности перемешивания фаз происходит увеличение степени дробления, а следовательно, и поверхности, поэтому отсутствие зависимости скорости экстракции от интенсивности перемешивания часто рассматривается как доказательство прохождения процесса в кинетическом режиме. В литературе же отмечается возможность сохранения постоянной скорости процесса растворения твердого тела при увеличении числа оборотов мешалки⁸.

Так как только отсутствие зависимости скорости экстракции как от интенсивности перемешивания, так и от величины поверхности раздела фаз является убедительным доказательством перехода процесса в кинетический режим с реакцией в объеме одной или обеих фаз, то для определения механизма экстракции необходимо хотя бы относительное определение поверхности фаз. Для этого предложен ряд методов, из которых наиболее удобными для экстракции (в случае диспергирования фаз) являются методы светорассеяния и фотографирования. Описание этих методов и примеры их применения при исследовании скорости массопередачи приведены, например, в работах⁹⁻¹⁸.

При прохождении света через эмульсию удельная поверхность S/V (S — поверхность эмульсии, V — ее объем) определяется из уравнения

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \beta \frac{S}{V} \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность света, прошедшего через сплошную фазу (без эмульсии), I — интенсивность света, прошедшего через эмульсию, β — коэффициент, зависящий от показателей преломления фаз. Это уравнение дает возможность найти отношение поверхностей эмульсии в двух опытах с разной интенсивностью перемешивания, не зная β , и таким образом решить вопрос: влияет ли изменение поверхности на скорость процесса. Отметим, что для определения светорассеяния можно применить нефелометр, если его ячейку использовать в качестве сосуда для экстракции¹⁹.

Определение размеров капель, а следовательно, и их поверхности, возможно седиментационным методом²⁰, но недостатком этого метода является необходимость прерывать процесс и производить определение поверхности в самостоятельных опытах.

В случае диффузионного режима в системе с постоянными коэффициентами распределения и массопередачи изменение концентрации в принимающей фазе за время t , если в начальный момент она равна нулю, выражается уравнением:

$$\ln \frac{C_{2p} - C_2}{C_2} = - \frac{K_2(q+1)}{V} S \cdot t \quad (2)$$

где V — объем фаз ($V_1 = V_2$), S — поверхность раздела, $q = C_{2p}/C_{1p}$ — коэффициент распределения, K_2 — коэффициент массопередачи, отнесенный к принимающей фазе.

Тогда в первом опыте (поверхность S_1) через некоторый промежуток времени, когда, например, $C_2 = 0,5 C_{2p}$, где C_{2p} — равновесная концентра-

ция в данной системе, $\ln 2 = \frac{K_2(q+1)S_1 \cdot t}{V}$. В другом опыте (поверхность S_2) — за тот же промежуток времени, изменение концентрации можно найти из уравнения $\ln \frac{C_{2p} - C_2}{C_{2p}} = -\ln \frac{2 \cdot S_1}{S_2}$. Если $\frac{S_1}{S_2} = 2$, то

$$\ln \frac{C_{2p} - C_2}{C_{2p}} = -\ln 4 \text{ и } C_2 = 0,75 C_{2p}$$

Таким образом, при постоянных коэффициентах массопередачи и распределения изменение поверхности в два раза приведет к изменению концентрации в принимающей фазе (за одинаковое время) в 1,5 раза, что легко обнаружить. Если увеличение поверхности произошло в результате повышения интенсивности перемешивания, то в диффузионном режиме увеличится коэффициент массопередачи и изменение концентрации будет еще больше.

При исследовании скорости массопередачи часто используются приборы с постоянной поверхностью раздела фаз, например предложенные Льюисом²¹. В этих приборах фазы разделены горизонтальной перегородкой с кольцеобразным отверстием, в котором устанавливается уровень раздела фаз, а каждая фаза перемешивается своей мешалкой. Однако в этом случае, вероятно, некоторое значение имеет толщина кольца, так как условия перемешивания жидкостей в зазоре могут отличаться от условий в объемах фаз, что, возможно, скажется на режиме процесса.

При изучении скорости массопередачи часто применяют цилиндрические сосуды, в которых имеются вертикальные перегородки. Назначение их препятствовать при перемешивании фаз нарушению поверхности, образованию волн²²⁻²⁴.

Однако приборы с постоянной поверхностью раздела фаз имеют малую удельную поверхность, а соответственно и малую скорость массопередачи, в результате чего ряд процессов, протекающих при диспергировании фаз в кинетическом режиме, в приборах с постоянной поверхностью может перейти в смешанные или диффузионные¹⁹.

Использование приборов типа льюисовского с переменной шириной кольцеобразного отверстия может быть полезно для проверки предположения, что процесс протекает в кинетическом режиме с поверхностной реакцией, так как в таком приборе можно менять поверхность раздела фаз, сохраняя постоянной интенсивность перемешивания, и менять интенсивность при постоянной поверхности.

В работах, посвященных исследованию диффузии, сопровождающейся химической реакцией, и описанию массопередачи с химической реакцией^{25, 26}, показано, что при достаточно большой скорости реакции (она поэтому протекает в диффузионной пленке) скорость процесса при постоянной поверхности раздела фаз не зависит от интенсивности перемешивания. Подобный режим называют режимом быстрой реакции²⁷. Он подобен кинетическому режиму с поверхностной реакцией. Примером массопередачи с быстрой или поверхностной реакцией является взаимодействие некоторых органических формиатов и ацетатов с водными растворами щелочей, сопровождающееся переходом кислоты в водную фазу и ее нейтрализацией. Эти реакции используют для определения зависимости поверхности эмульсии от интенсивности перемешивания и конструкции мешалок²⁸⁻³¹, — их можно применять для проверки постоянства поверхности раздела фаз при изменении интенсивности перемешива-

ния в приборах типа льюисовского и особенно в цилиндрических сосудах с перегородками.

Если показано, что при некоторой интенсивности перемешивания процесс протекает в кинетическом режиме, то, меняя интенсивность перемешивания, нельзя увеличить скорость экстракции, так как она определяется скоростью химической реакции. Скорость экстракции в этом случае можно увеличить лишь повышая скорость реакции (увеличением концентрации или повышением температуры). В случае диффузионного или смешанного режима можно повышать скорость экстракции, увеличивая поверхность раздела фаз и интенсивность перемешивания, пока процесс не перейдет в кинетический режим.

Установить механизм экстракции и определить скорость протекающих реакций наиболее просто в кинетическом режиме. Как будет показано далее, даже в этом случае такая задача более сложна, чем установление механизма и определение скорости реакций в гомогенной системе, но еще сложнее решение этих вопросов для смешанного режима.

Существенным осложнением в исследовании кинетики экстракции является измерение концентрации при диспергировании одной из фаз. Основной метод — прекращение размешивания фаз и их расслаивание перед отбором проб — искажает результаты, так как за это время меняются гидродинамические условия и поверхность раздела фаз. Подобный метод может быть применен только для достаточно медленных процессов. Влияние остановок на результаты измерения скорости можно проверить, проведя два опыта в одном и том же режиме. В одном опыте отбор проб осуществляют два или более раз, в другом отбирают только одну пробу после перемешивания в течение времени, равного общему времени перемешивания в первом опыте. Сравнение результатов покажет, как влияет прекращение перемешивания.

В работе ¹⁴ предложен метод измерения концентрации в сплошной водной фазе в присутствии эмульсии по электропроводности. Применение этого метода ограничено системами с одним электролитом в водной фазе и не позволяет использовать индикаторные количества радиоактивных элементов, применение которых часто упрощает обработку экспериментальных данных, в связи с тем, что концентрации других компонентов, реагирующих с этим элементом, можно считать постоянными. Значительно проще осуществить измерение концентрации в приборах с постоянным уровнем раздела фаз. В этом случае может быть использовано измерение электропроводности в водной, а иногда и органической фазах ^{32, 33}, определение ее радиоактивности, например по гамма-излучению, в случае применения радиоактивных изотопов ³⁴⁻³⁷ упрощается отбор проб для анализа (пробы можно отбирать, не останавливая мешалок).

Существенным недостатком многих работ по кинетике экстракции является то, что авторы не устанавливают режим, в котором протекает процесс, тем самым делая неопределенными полученные результаты.

В ряде работ ³⁸⁻⁴⁵ авторы полагают, что экстракция протекает в кинетическом режиме (с реакцией в водной фазе), и скорость экстракции описывают уравнением вида:

$$-\frac{d[M]_b}{dt} = \kappa [M]^m \cdot [A]^n \quad (3)$$

где $[M]$ — аналитическая концентрация экстрагируемого элемента; $[A]$ — концентрация анионов экстрагента в водной фазе, если экстрагент — кислота НА; κ — константа скорости реакции, определяющей скорость экстракции. При этом часто используют индикаторные количества

экстрагируемого соединения (элемента), а поэтому $[A]$ в данном опыте при постоянном рН — постоянная величина. В этом случае уравнение (3) можно представить в виде:

$$-\frac{d[M]_в}{dt} = \kappa' [M]_в^m \quad (4a)$$

где $\kappa' = \kappa \cdot [A]^n$ и $[A] = \frac{K_{HA} \cdot [HA]_о}{q_{HA} \cdot [H^+]}$, если $[HA]_о$ — концентрация кислоты HA в органической фазе, q_{HA} — ее коэффициент распределения и K_{HA} — константа диссоциации. Если $m=1$, то при интегрировании уравнения (4a) получим:

$$\ln \frac{[M]_в}{[M]_о^0} = -\kappa' t \quad (4б)$$

где $[M]_в^0$ — исходная концентрация M в водной фазе. Если $m > 1$, то при интегрировании имеем:

$$\frac{1}{[M]_в^{m-1}} - \frac{1}{([M]_о^0)^{m-1}} = (m-1) \cdot \kappa' t \quad (4в)$$

Эти уравнения дают возможность найти m и κ' при данном значении $[A]$, меняя t . Полагая, что m постоянно и определив κ' при различных концентрациях экстрагента $[A]$, можно найти κ и n . Таким образом было установлено, например, что при экстракции цинка из водных растворов его соли растворами дитизона в органических растворителях $m=1$ и $n=1$, поэтому авторы³⁸ полагают, что скорость экстракции определяется скоростью реакции $Zn^{2+} + A^- \rightleftharpoons ZnA^+$, реакция же $ZnA^+ + A^- \rightleftharpoons ZnA_2$ и массопередача протекают с большой скоростью. Аналогично определяется механизм экстракции и в других работах³⁹⁻⁴⁶. Однако уравнения (4a), (4б) и (4в) не отражают существенного свойства экстракции — ее обратимости. Из этих уравнений следует, что при t стремящемся к бесконечности, $[M]_в$ будет стремиться к нулю, а график

$\ln \frac{[M]_в}{[M]_о^0}$ как функция t будет прямой линией до бесконечности, хотя оче-

видно, что при заданных условиях $\ln \frac{[M]_в}{[M]_о^0}$ будет приближаться к неко-

торому пределу, равному $\ln \frac{[M]_{в,р}}{[M]_о^0}$, где $[M]_{в,р}$ — равновесная концентра-

ция.

Кроме того, в приведенные уравнения входит аналитическая концентрация элемента M в водной фазе, хотя в последней существуют его различные соединения, а именно комплексные ионы и молекулы. Так, в приведенном примере в водной фазе существуют ионы и молекулы ZnA^+ и ZnA_2 , что следует из предположения о ступенчатом характере протекающих процессов, принятом в цитируемой работе. При экстракции из растворов кислот и солей в водной фазе образуются комплексы с соответствующими анионами, а поэтому концентрация катионов M или каких-либо соединений, принимающих участие в реакции, определяющей скорость экстракции, может значительно отличаться от аналитической концентрации элемента M. Например, в работе⁴⁷ при исследовании скорости экстракции бериллия теноилтрифторацетоном (ТТА) из смеси со-

ляной и хлорной кислот (с постоянной общей кислотностью) уравнение для скорости экстракции записывается в виде $-\frac{d[\text{Be}]}{dt} = K^* [\text{Be}]^2 [\text{HA}]_0^2 [\text{H}_+]^2 [\text{ClO}_4^-]$, где $[\text{HA}]_0$ — концентрация ТТА в органической фазе, $K^* = \frac{\kappa K_A}{D}$; K_A — константа диссоциации ТТА, D — его коэффициент

распределения, κ — константа скорости реакции. Концентрация ионов ClO_4^- введена в уравнение, так как установлено, что скорость экстракции увеличивается с увеличением концентрации хлорной кислоты (и соответствующем уменьшении концентрации соляной). Для объяснения этой зависимости авторы полагают, что в органическую фазу переходит перхлорат бериллия, который в этой фазе очень быстро превращается в теноилтрифторацетонат, и хлорная кислота также быстро реэкстрагируется. Однако в водном растворе образуются хлоридные комплексы бериллия (авторы приводят константы устойчивости), поэтому аналитическая концентрация бериллия не равна, например, концентрации его ионов Be^{2+} , и в уравнение для скорости должна входить не аналитическая концентрация бериллия, а концентрация его катионов или комплексных ионов, непосредственно принимающих участие в реакции, определяющей скорость экстракции. В частности, если ТТА реагирует с ионами Be^{2+} , то концентрация последних должна увеличиваться с ростом концентрации хлорной кислоты, так как при этом уменьшается концентрация хлорид-ионов и хлоридных комплексов бериллия.

В литературе отмечается, что комплексообразование может уменьшать скорость экстракции^{40*}. В частности, в работе⁴⁸ показано, что при экстракции цинка дитизоном введение в водную фазу ионов хлора уменьшает скорость экстракции и увеличивает скорость реэкстракции. Правда, иногда введение в водную фазу некоторых веществ увеличивает скорость экстракции. Например, экстракция железа теноилтрифторацетонатом протекает медленно, но введение в водную фазу роданистого аммония увеличивает скорость экстракции⁴⁹. При экстракции хрома тем же ТТА или оксихинолином подобное действие оказывают ацетат натрия⁵⁰, фторид аммония и другие соединения^{51–53}. Эти примеры показывают, что скорость экстракции определяется не аналитической концентрацией экстрагируемого элемента, и выражение скорости экстракции через последнюю является только эмпирическим описанием процесса, но не дает представления о механизме экстракции.

Наконец, в цитируемых работах не принимается во внимание, что каждая фаза является открытой системой, а поэтому изменение концентрации некоторых соединений вызывается не только химической реакцией, но и переходом соединений из одной фазы в другую.

Проблемы, связанные со скоростью реакций в открытых системах, рассматриваются в литературе^{4, 54}, но обычно для процессов в проточных аппаратах различного типа, а не экстракции.

В связи с изложением более подробно рассмотрен механизм экстракции в кинетическом режиме с комплексообразованием в водной фазе, в первую очередь с экстрагентом или его ионами. В качестве экстрагента взята кислота HA и с целью упрощения предполагается, что в водной фазе не образуются комплексные анионы с ионом A^- (что не меняет общего подхода к проблеме, но уменьшает число параметров, вводимых в соответствующие уравнения), а в органической фазе нет сольватов эк-

* В этой работе приведены ссылки и на ряд других публикаций, в которых также отмечается влияние комплексообразования на скорость экстракции.

страгируемой соли с экстрагентом. При этом мы ограничимся реакциями, протекающими в объеме водной фазы и, в первую очередь, экстракцией индикаторных количеств соответствующего вещества, а также не рассматриваем применение для этой цели изотопного обмена, кратко изложенного в работе ⁵⁵.

Некоторые результаты такого анализа опубликованы ранее ^{56, 57}; в данном обзоре дается систематическое изложение проблемы и рассматривается ряд возможных механизмов, которые не анализировались ранее.

II. ОДНА МЕДЛЕННАЯ РЕАКЦИЯ С ЭКСТРАГЕНТОМ (КИСЛОТОЙ НА) В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Рассмотрим определение скорости экстракции в кинетическом режиме в случае одной медленной реакции экстрагируемого металла, образующего в водной фазе ионы M^{3+} , с экстрагентом — кислотой НА, при условии, что скорость реакции определяется концентрациями реагирующих веществ (коэффициенты активности практически равны единице). В органическую фазу переходят молекулы MA_3 , образующиеся в водной фазе. В общем случае поток молекул MA_3 из водной фазы в органическую:

$$j = K_v ([MA_3]_v - [MA_3]_v^*) \quad (5)$$

где $[MA_3]_v$ — концентрация этих молекул в водной фазе; $[MA_3]_v^*$ — концентрация, которая должна быть в этой фазе в данный момент, для того, чтобы она находилась в равновесии с органической. При этом

$[MA_3]_v^* = \frac{[MA_3]_o}{q_{MA_3}}$, где q_{MA_3} — коэффициент распределения соединения

MA_3 , $[MA_3]_o$ — концентрация MA_3 в органической фазе, K_v — коэффициент массопередачи, отнесенный к водной фазе *. Мы полагаем, что коэффициент массопередачи определенного соединения, так же как и коэффициент его распределения, в достаточно широком интервале концентраций не зависит от состава фаз (концентраций компонентов), а поэтому движущая сила массопередачи может быть выражена через концентрации и равна $[MA_3]_v - [MA_3]_v^*$. Это подтверждается результатами определения ряда коэффициентов массопередачи соединений, не претерпевающих изменения при экстракции ^{58, 59}. Однако, в кинетическом режиме практически существует равновесие между фазами для соединения MA_3 , поэтому движущая сила процесса чрезвычайно мала, но коэффициент массопередачи очень велик (в пределе движущая сила равна нулю, коэффициент массопередачи — бесконечность). Поток является конечной величиной, которая определяется скоростью реакции.

Осложнением при использовании индикаторных количеств экстрагируемого элемента является необходимость определять скорость по изменению аналитической концентрации этого элемента в одной или обеих фазах. При экстракции макроколичеств различными физическими методами, например спектрофотометрически, ЯМР и другими, можно определять концентрации отдельных соединений, но примеры подобных исследований применительно к изучению скорости экстракции нами не найдены. Кроме того, при экстракции макроколичеств, если нельзя определить концентрации индивидуальных соединений, увеличивается число

* Уравнение (5) используется также в виде $j = K_0 \cdot ([MA_3]_o^* - [MA_3]_o)$, причем $K_0 = K_v / q_{MA_3}$ — коэффициент массопередачи, отнесенный к органической фазе.

переменных, что, как будет показано далее, затрудняет обработку экспериментальных данных.

Ранее нами ^{56, 57} рассмотрено влияние скорости комплексообразования на скорость экстракции индикаторных количеств элемента M^{3+} кислотой НА в кинетической области при условии, что реакции протекают в водной фазе и скорость экстракции определяется скоростью одной из трех реакций



Две другие реакции и массопередача очень быстрые («мгновенные»), так что для каждой из них в любой момент существует равновесие. При этом принимается, что влияние скорости массопередачи кислоты НА и скорости ее диссоциации исключается тем, что фазы уравновешены по всем макрокомпонентам, в том числе и экстрагенту, а при использовании индикаторных количеств экстрагируемого элемента изменением их концентрации можно пренебречь*.

Процессы, протекающие в системе, описываются уравнениями:

$$-\frac{d[M^{3+}]}{dt} = k_1[M^{3+}][A^-] - k_2[MA^{2+}] \quad (6a)$$

$$\frac{d[MA^{2+}]}{dt} = k_1[M^{3+}][A^-] - k_2[MA^{2+}] - k_3[MA^{2+}][A^-] + k_4[MA_2^+] \quad (6b)$$

$$\frac{d[MA_2^+]}{dt} = k_3[MA^{2+}][A^-] - k_4[MA_2^+] - k_5[MA_2^+][A^-] + k_6[MA_3]_B \quad (6в)$$

$$\frac{d[MA_3]_B}{dt} = k_5[MA_2^+][A^-] - k_6[MA_3]_B - \frac{V_o}{V_B} \cdot \frac{d[MA_3]_B}{dt} \quad (6r)$$

где последний член в правой части отвечает быстрому переходу части MA_3 в органическую фазу.

$$\frac{d[MA_3]_O}{dt} = q_{MA_3} \cdot \frac{d[MA_3]_B}{dt} \quad (7)$$

Здесь V_B и V_o — объемы водной и органической фаз.

Так как медленной является только одна реакция, а остальные быстрые, то для них устанавливается равновесие. Например, если медленной является реакция (I), то в любой момент времени существует равновесие образования MA_2^+ из MA^{2+} и A^- , а также MA_3 из MA_2^+ и A^- . Это дает возможность из уравнений (6—7) выразить изменение во времени аналитической концентрации M в одной из фаз (например водной) через константы скорости реакции, определяющей скорость процесса, константы равновесия реакций комплексообразования и диссоциации кислоты, а также коэффициенты распределения кислоты и молекул MA_3 .

Возможно несколько различных методов исследования кинетики экстракции. Например, элемент M в микроколичествах можно вводить в

* Поэтому концентрация анионов A^- равна $[A^-] = \frac{K_{HA}[HA]_O}{q_{HA} \cdot [H^+]}$, где K_{HA} — константа диссоциации кислоты, q_{HA} — ее коэффициент распределения $[H^+]$ — концентрация ионов водорода (постоянная в каждом опыте).

водную фазу заданного состава, находящуюся в равновесии с органической. В этом случае в начальный момент в водной фазе нет экстрагируемого соединения (MA_3).

Если, например, медленной является реакция (II), а реакции (I) и (III) и распределение MA_3 между фазами — быстрые процессы, то в любой момент времени:

$$[MA^{2+}] = K_1 [M^{3+}] [A^-] \quad (8a)$$

$$[MA_3]_B = K_2'' [MA_2^+] [A^-] \quad (8б)$$

$$[MA_3]_O = q_{MA_3} [MA_3]_B = q_{MA_3} [MA_2^+] [A^-] \cdot K_3'' \quad (8в)$$

где K_1 и K_3'' — константы устойчивости ионов MA^{2+} и молекул MA_3 .

Так как при экстракции индикаторных количеств элемента $[A^-]$ постоянно, то, определив из этих уравнений $\frac{d[MA_3]_B}{dt}$ и $\frac{d[MA_3]_O}{dt}$ находим:

$$\left(1 + K_3'' [A^-] + \frac{V_O}{V_B} q_{MA_3} K_3'' [A^-]\right) \frac{d[MA_2^+]}{dt} = \kappa_3 [MA^{2+}] [A^-] - \kappa_4 [MA_2^+] \quad (9)$$

Текущая аналитическая концентрация в водной фазе

$$C_B = [M^{3+}] + [MA^{2+}] + [MA_2^+] + [MA_3]_B = \frac{[MA^{2+}]}{K_1 [A^-]} + [MA_2^+] + [MA^{2+}] + K_3'' [MA_2^+] [A^-] \quad (10)$$

Это уравнение дает возможность выразить концентрацию $[MA^{2+}]$ через C_B и $[MA_2^+]$, а так как

$$[MA_2^+] = \frac{[MA_3]_B}{K_2'' [A^-]} = \frac{[MA_3]_O}{q_{MA_3} \cdot K_3'' [A^-]} = \frac{V_B (C_B^0 - C_B)}{V_O q_{MA_3} \cdot K_3'' [A^-]}$$

где C_B^0 — исходная концентрация M^{3+} в водной фазе, то, определив из этого уравнения $\frac{d[MA_2^+]}{dt}$ и подставив значения $[MA_2^+]$ и $\frac{d[MA_2^+]}{dt}$ в уравнение (9), после соответствующих преобразований, получим, что:

$$-\frac{dC_B}{dt} = a_2 C_B - b_2 C_B^0 \quad (11)$$

где

$$a_2 = \frac{\kappa_3 [A^-] \left\{ \frac{V_O}{V_B} K_3'' [A^-] \cdot q_{MA_3} + K_3'' [A^-] + 1 + \frac{\kappa_4}{\kappa_3 [A^-]} \left(1 + \frac{1}{K_1 [A^-]} \right) \right\}}{\left(1 + \frac{1}{K_1 [A^-]} \right) \left(1 + K_3'' [A^-] + \frac{V_O}{V_B} q_{MA_3} \cdot K_3'' [A^-] \right)} \quad (12a)$$

Так как $\frac{\kappa_4}{\kappa_3 [A^-]} = \frac{[MA^{2+}]_P}{[MA_2^+]_P}$, где индексом «р» отмечены равновесные концентрации, то, подставив это значение в уравнение (12a), умножив числитель и знаменатель на $[MA_2^+]$ и используя уравнения (8a, 8б, 8в),

найдем, что

$$a_2 = \frac{\kappa_3 [A^-] (V_o [MA_3]_{o,p} + V_b [MA_3]_{b,p} + V_b [MA_2^+]_p + V_b [MA^{2+}]_p + V_b [M^{3+}]_p)}{\left(1 + \frac{1}{K_1 [A^-]}\right) (V_b [MA_2^+]_p + V_b [MA_3]_{b,p} + V_o [MA_3]_{o,p})} =$$

$$= \frac{\kappa_3 K_1 [A^-]^2 C_b^0}{(K_1 [A^-] + 1) (C_b^0 - [MA^{2+}]_p - [M^{3+}]_p)} \quad (126)$$

Подобным образом можно найти значение «в», но его проще определить из условия, что в равновесии $\frac{dC_b}{dt} = 0$, а поэтому

$$b_2 = \frac{a_2 \cdot C_{b,p}}{C_b^0} \quad (13)$$

Ранее^{56, 57} аналогичный вывод уравнений был сделан для системы с равными объемами фаз. Для коэффициента a в случае медленной реакции (II) получено такое же уравнение. Так же скорость экстракции описывается уравнением (11), если медленными являются реакции (I) или (III), но соответствующие коэффициенты

$$a_1 = \frac{\kappa_1 \cdot [A^-] \cdot C_b^0}{C_b^0 - [M^{3+}]_p} \quad (14)$$

для реакции (I) и

$$a_3 = \frac{\kappa_3 K_2' K_2 [A^-]^3 C_b^0}{(K_2' + K_2 [A^-] + K_2 K_2' [A^-]^2) (C_b^0 - [M^{3+}]_p - [MA^{2+}]_p - [MA_2^+]_p)} \quad (15)$$

для реакции (III).

В этих уравнениях

$$K_2 = \frac{[MA_2^+]}{[M^{3+}][A^-]}, \quad K_2' = \frac{[MA_2^+]}{[MA^{2+}][A^-]}$$

Объемы фаз входят в уравнения, в которых отношение констант скорости не заменено отношением равновесных концентраций (12а). В уравнениях (12б), (14), (15) изменение объемов фаз будет вызывать изменение равновесных концентраций.

При интегрировании уравнения (11) получим:

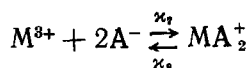
$$\ln \frac{C_b - C_{вр}}{C_b^0 - C_{b,p}} = -at \quad (16)$$

где значение a определяется одним из уравнений (12б), (14), (15), а $C_{вр}$ — аналитическая равновесная концентрация M в водной фазе.

Из уравнения (16) следует, что при $C_{вр} \ll C_b$, а тем более при $C_{вр} \ll C_b^0$, оно превращается в уравнение (4б), но коэффициент a не равен κ_1' . В частности, будет наблюдаться более сложная зависимость скорости экстракции от анионов A^- , чем это следует из выражения для κ_1' . Например, если скорость экстракции определяется скоростью реакции (II), то a_2 будет пропорционально $[A^-]^2$ только при условии, что $K_1 [A^-] \ll 1$, $([MA^{2+}]_p + [M^{3+}]_p) \ll C_b^0$. Если $K_1 [A^-] \gg 1$, но выполняется второе приведенное условие, то a_2 будет пропорционально $[A^-]$, а отсюда можно сделать ошибочный вывод, что скорость определяется реакцией (I).

Из уравнения (11) следует, что $-\frac{dC_B}{dt} = (C_B - C_{B,p})$, а поэтому, в общем случае, скорость экстракции не может быть первого порядка по C_B , она должна быть первого порядка по $(C_B - C_{B,p})$, и только при $C_B \gg C_{B,p}$ будет наблюдаться первый порядок по C_B , установленный в цитированных нами и других работах⁶⁰. Соответствующие результаты объясняются тем, что авторы многих работ ограничивались только линейной частью зависимости $\ln \frac{C_B}{C_B^0}$ от времени, что недостаточно для установления механизма экстракции.

Если скорость экстракции определяется реакцией



то она так же описывается уравнением (16), но в этом случае

$$a' = \frac{k_1 [A^-]^2 \cdot C_B^0}{C_B^0 - [M^{3+}]_p} \quad (17)$$

а поэтому при $[M^{3+}] \ll C_B^0$ будет наблюдаться такая же зависимость от концентрации анионов A^- (кислоты HA), как и в случае реакции (II) при $K_1 [A^-] \ll 1$ (ур. 126).

Таким образом, определение второго порядка реакции по экстрагенту в соответствии с уравнениями (126) и (17), как это сделано, например, в работах^{41, 61}, не позволяют решить, является ли медленной реакцией присоединение второго лиганда (бимолекулярная) или ион металла присоединяет сразу два аниона (тримолекулярная реакция).

В тех случаях, когда в системе присутствует некоторый комплексообразователь X , и равновесие для всех реакций, $MX_i + X \rightleftharpoons MX_{i+1}$ устанавливается очень быстро (они не влияют на скорость экстракции) и нет смешанных комплексных ионов или молекул MX_iA_j , то для рассмотренных реакций (I—III) при равных объемах фаз:

$$a_1 = \frac{k_1 [A^-] \cdot C_B^0}{(1 + f_0) \{C_B^0 - [M^{3+}]_p (1 + f_0)\}} \quad (18a)$$

$$a_2 = \frac{k_2 K_1 [A^-]^2 C_B^0}{(\bar{K}_1 [A^-] + f_0 + 1) \{C_B^0 - [M^{3+}]_p (1 + f_0) - [MA^{2+}]_p\}} \quad (18б)$$

$$a_3 = \frac{k_3 \bar{K}_2' K_2 [A^-]^3}{(\bar{K}_2 [A^-] + \bar{K}_1 [A^-] + f_0 + 1) \{C_B^0 - [M^{3+}]_p (1 + f_0) - [MA^{2+}]_p - [MA_2^+]_B\}} \quad (18в)$$

Здесь $f_0 = \sum_{i=1}^i \beta_i [X]^i$, а $\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M][X]^i}$ — константы устойчивости комплекс-

ных ионов MX_i .

При экстракции кислотой HA двухвалентного металла, образующего в водной фазе MA^+ и MA_2 , в случае распределения молекул MA_2 , скорость экстракции также характеризуется уравнением (16). Если медленная реакция $M + A \rightleftharpoons MA$, а объемы фаз равны, то

$$a_1 = \frac{k_1 [A^-] C_B^0}{C_B^0 - [M^{3+}]_p} \quad (19a)$$

если же медленная реакция $MA + A = MA_2$, то

$$a_2 = \frac{\kappa_3 K_1 [A^-]^2 \cdot C_B^0}{(K_1 [A^-] + 1)(C_B^0 - [MA^{2+}]_p - [M^{3+}]_p)} \quad (196)$$

где K_1 — константа равновесия реакции $M^{2+} + A^- = MA^+$. При наличии большого коэффициента распределения, когда $C_B^0 \gg C_{B,p}$ и $C_B^0 \gg [MA^+]_p + [M^{2+}]_p$, а тем более $C_B^0 \gg [M^{2+}]_p$, то при условии $K_1 [A^-] \gg 1$, скорость экстракции в обоих случаях описывается одним уравнением $\ln \frac{C_B}{C_B^0} = -\kappa [A^-]$, где κ может быть равно как κ_1 , так и κ_3 . Таким обра-

зом, для решения вопроса о механизме реакции, определяющей скорость экстракции, необходимо знать состав соединений, существующих в каждой фазе, а также константы их устойчивости. Знание этих констант необходимо также для выбора условий, которые позволяют различить возможные реакции. Так, в рассматриваемом случае экстракции двухвалентного металла для определения характера протекающей реакции необходима такая концентрация аниона A^- , чтобы выполнялось условие $K_1 \cdot [A^-] \ll 1$, но концентрация экстрагента значительно превышала концентрацию экстрагируемого элемента (для обеспечения условий экстракции его индикаторных количеств). Подобные условия при экстракции кислотой HA можно создать, если осуществлять экстракцию из достаточно кислого раствора, полагая, что концентрация анионов A много больше аналитической концентрации элемента M или что диссоциация кислоты происходит очень быстро.

Таким образом, хотя вывод автора⁶², что экстракция может служить методом исследования очень быстрых реакций правилен (малая концентрация взаимодействующих компонентов обеспечивает скорость, удобную для измерения), но определение механизма реакции из измерения скорости экстракции весьма сложно.

Из уравнения (16) следует, что при данной концентрации HA в случае одной медленной реакции величина $\ln \frac{C_B - C_{B,p}}{C_B^0 - C_{B,p}}$ является линей-

ной функцией времени, так же как и в диффузионном режиме при постоянных коэффициентах распределения и массопередачи. Различие между этими процессами заключается в том, что изменение интенсивности перемешивания и поверхности раздела фаз не изменит скорости экстракции в кинетическом режиме и приведет к ее изменению в диффузионном или смешанном режиме.

В работе⁶³ при экстракции молибдена в различных валентных состояниях из солянокислого раствора растворами оксина, ацетилацетона и других реагентов в хлороформе, авторы принимают, что можно пренебречь обратимостью процесса, и скорость экстракции характеризовать степенью завершения процесса, равной, по их мнению,

$$F = \frac{q_t}{q_p} = 1 - e^{-\kappa_1' t}, \text{ где } q_t = \frac{C_o}{C_B} \text{ — отношение текущих концентраций;}$$

q_p — коэффициент распределения (отношение равновесных концентраций); $\kappa_1' = \kappa_1 [A^-]$, полагая, что скорость экстракции определяется скоростью образования ионов MA^+ . По нашему мнению, **степень** завершения процесса должна характеризоваться долей превратившегося вещества от общего количества, которое может превратиться, т. е., например,

$$\text{величиной } F = \frac{C_o}{C_{o,p}} = \frac{C_B^0 - C_B}{C_B^0 - C_{B,p}} \text{ (только в этом случае степень заверше-}$$

ния равна нулю в начальный момент и 1 при установлении равновесия). Из уравнения (16) действительно следует, что $F=1-e^{-at}$, но

$$F = \frac{C_o}{C_{o,p}} = \frac{q_t}{q_p} \cdot \frac{C_v}{C_{v,p}} \neq \frac{q_t}{q_p}$$

Этим можно объяснить отмечаемое авторами в ряде опытов несоответствие экспериментальных результатов предлагаемому уравнению.

При исследовании скорости экстракции индикаторных количеств экстрагируемого соединения возможно осуществление процесса другим способом: следует уравновесить фазы с микрокомпонентами, разделить их, а затем водную фазу привести в контакт с органической, полученной таким же образом, но без экстрагируемого элемента (экстракция); органическую фазу, содержащую экстрагируемый элемент, — контактировать с водной без этого соединения (реэкстракция). Этот же процесс можно осуществить, уравновесив сначала фазы без экстрагируемого соединения, разделив их, а затем, введя в водную фазу индикаторные количества экстрагируемого элемента, без изменения состава фаз по макрокомпонентам (взяв очень малый объем раствора с экстрагируемым элементом); выдержать эту фазу до установления в ней равновесия, а затем снова привести фазы в контакт.

В отличие от описанного ранее метода в этом случае в водной фазе в момент контактирования фаз уже существуют и находятся в равновесии все соединения с экстрагентом. Поэтому в кинетическом режиме величина q_t при $t=0$ будет отличаться от нуля, и на графике ее зависимости от времени, при t стремящемся к нулю, будет стремиться к некоторой конечной величине. Подобное явление наблюдалось, например, в работе⁵⁰ при «побочной» реакции, происходящей во время экстракции сурьмы из солянокислых растворов спиртами.

Однако в некоторых работах, где фазы сначала уравнивались без экстрагируемого элемента, а затем его вводили в водную фазу^{39, 40}, авторы отмечают, что раствор непосредственно перед экстракцией доводили до необходимого pH, но не оценивают влияния изменения концентрации водородных ионов на коэффициент распределения экстрагента. При существовании подобной зависимости концентрация экстрагента может меняться в процессе экстракции, что в опытах не принималось во внимание.

Некоторым изменением описанного метода является введение реагента, например кислоты НА, в водную фазу с последующей экстракцией чистым растворителем. Так, было найдено⁶⁴, что при экстракции индия растворами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в хлороформе, равновесие устанавливается за 45—50 мин. При добавлении этого реагента в виде спиртового раствора в водную фазу, а затем встряхивании последней с хлороформом, сначала быстро получается высокая степень извлечения; но постепенно она падает, и равновесие устанавливается за 30—35 мин. В этом случае сначала происходит распределение как образовавшегося соединения, так и реагента, а уменьшение концентрации последнего в водной фазе нарушает равновесие, что приводит к диссоциации экстрагируемого соединения в этой фазе и поэтому к его реэкстракции из органической фазы. Такой процесс может быть использован для определения скорости протекающих реакций, если показано, что имеется кинетический режим.

В рассматриваемом случае экстракции трехвалентного элемента кислотой НА при уравнивании водной фазы с органической без экстрагируемого элемента, разделении фаз, введении его в водную фазу и выдержке до установления равновесия в этой фазе, исходная анали-

тическая концентрация экстрагируемого элемента в водной фазе

$$C_{в,исх.} = [M^{3+}]_{исх.} + [MA^{2+}]_{исх.} + [MA_2^+]_{исх.} + [MA_3]_{исх.} \quad (20)$$

где индекс «исх.» указывает, что приведенные концентрации относятся к исходному водному раствору, равновесному по экстрагенту (кислоте НА) с принятой для опыта органической фазой.

В результате «мгновенного» распределения молекул MA_3 между фазами в начальный момент экстракции их концентрация в органической фазе будет $[MA_3]_o^0 = q_{MA_3} \cdot [MA_3]_в^0$, а при равных объемах фаз:

$$[MA_3]_{исх.} = [MA_3]_o^0 + [MA_3]_в^0 = [MA_3]_в^0 (q_{MA_3} + 1) = \frac{[MA_3]_o^0 (q_{MA_3} + 1)}{q_{MA_3}} \quad (21)$$

В этих условиях скорость экстракции также характеризуется уравнением (11), но в коэффициенты a вместо $C_{в}^0$ входит $C_{в(исх.)}$. Вывод уравнения скорости экстракции для рассматриваемой системы аналогичен приведенному выше.

Таким образом, линейная зависимость $\ln \frac{C_{в} - C_{в,р}}{C_{в}^0 - C_{в,р}}$ от времени в

кинетическом режиме в принятых экспериментальных условиях показывает, что скорость экстракции определяется одной медленной реакцией (далее будет показано, что в случае двух реакций со сравнимыми скоростями соответствующая зависимость не является линейной). Из наклона полученной прямой можно найти коэффициенты a , но для установления механизма реакции, определяющей скорость экстракции, и ее констант скорости необходимо знать константы устойчивости соединений, существующих в данной системе, что может существенно осложнить решение этого вопроса. Например, при экстракции железа из хлорнокислых растворов ацетилацетоном необходимо знать константы устойчивости комплексных ионов и молекул FeA^{2+} , FeA_2^+ , FeA_3 . Однако опубликованные в разных работах данные для этих констант значительно различаются. Так, по данным⁶⁵ при ионной силе, равной нулю, константы диссоциации этих ионов: $K_1 = 3 \cdot 10^{-12}$, $K_2 = 8 \cdot 10^{-23}$ и $K_3 = 2 \cdot 10^{-27}$; по⁶⁶ — $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-19}$ и $K_3 = 6,4 \cdot 10^{-27}$. Принимая во внимание, что константа диссоциации ацетилацетона равна $1,12 \cdot 10^{-9}$ л·моль⁻¹, разница в значении констант комплексообразования будет приводить к значительному различию равновесных концентраций, входящих в уравнения для a , что затруднит выбор соответствующего механизма.

Однако, когда медленной реакцией, определяющей скорость экстракции, является реакция образования экстрагируемого соединения (MA_3 при экстракции трехвалентного элемента или MA_2 — двухвалентного, коэффициент a можно вычислить с помощью экспериментальных данных по равновесию, не зная констант. В этом случае:

$$C_{в}^0 - [M^{3+}]_p - [MA^{2+}]_p - [MA_2^+] = C_{в}^0 - (C_{в,р} - [MA_3]_{в,р}) = C_{о,р} + \frac{C_{о,р}}{q_{MA_3}} = \frac{C_{о,р} (q_{MA_3} + 1)}{q_{MA_3}}$$

$$\begin{aligned} & K'_2 K_2 [A^-]^2 + K_2 [A^-] + K_2^+ \left(K_2 [A^-]^2 + \frac{K_2 [A^-]}{K'_2} + 1 \right) = \\ & = K'_2 \left(\frac{[MA_2^+]_p}{[M^{3+}]_p} + \frac{[MA^{2+}]_p}{[M^{3+}]_p} + 1 \right) = \frac{K'_2}{[M^{3+}]_p} ([MA_2^+]_p + [MA^{2+}]_p + [M^{3+}]_p) = \end{aligned}$$

$$= \frac{K'_2}{[M^{3+}]_p} (C_{в,р} - [MA_3]_{в,р}) = \frac{K'_2}{[M^{3+}]_p} \left(C_{в,р} - \frac{C_{о,р}}{q_{MA_3}} \right) = \frac{K'_2 \cdot C_{в,р}}{[M^{3+}]_p} \left(1 - \frac{q_p}{q_{MA_3}} \right)$$

где $q_p = \frac{C_{о,р}}{C_{в,р}}$ — коэффициент распределения, $C_{о,р}$ и $C_{в,р}$ — равновесные аналитические концентрации.

Подставляя эти значения в уравнение (15) и заменив C_a^0 на $C_{в,р}(q_p + 1)$ после преобразования получим:

$$a_3 = \frac{\kappa_5 K_2 (q_p + 1)}{K_3 (q_{MA_3} + 1) \left(1 - \frac{q_p}{q_{MA_3}} \right)} \quad (22)$$

где

$$K_3 = \frac{[MA_3]_{в,р}}{[M^{3+}]_p [A^-]^3} = \frac{C_{о,р}}{q_{MA_3} [M^{3+}]_p [A^-]^3} \quad (23)$$

Полагая, что константы скорости и константы устойчивости комплексных ионов постоянные величины, можно найти отношение коэффициентов a_3 в двух опытах при различной концентрации кислоты НА. Из уравнения (22) следует, что это отношение равно

$$\frac{a'_3}{a''_3} = \frac{(q'_p + 1) (1 - q'_p/q_{MA_3})}{(q''_p + 1) (1 - q''_p/q_{MA_3})} \quad (23a)$$

Таким образом, если известен коэффициент распределения молекул MA_3 , то, найдя из опыта коэффициент распределения q_p , можно проверить, соответствует ли отношение коэффициентов a_3 уравнению (23a) и определяет ли реакция (III) скорость экстракции. Если опыты проводят при малой концентрации кислоты НА или достаточно высокой кислотности, то $q_p \ll q_{MA_3}$, а поэтому уравнение (23a) принимает вид:

$$\frac{a'_3}{a''_3} = \frac{q'_p + 1}{q''_p + 1} \quad (23б)$$

Подобным же образом при экстракции двухвалентного металла получаем:

$$a_2 = \frac{\kappa_3 \cdot K_1}{K_2} \cdot \frac{(q_p + 1)}{(q_{MA_2} + 1) (1 - q_p/q_{MA_2})} \quad (24)$$

где K_1 — константа устойчивости иона MA^+ , а K_2 — молекул MA_2 при диссоциации на простые ионы.

Если медленными являются реакции (I) или (II) при экстракции трехвалентного элемента, или первая при экстракции двухвалентного, то для определения механизма необходимо знать константы устойчивости образующихся соединений.

В приведенные уравнения для коэффициента a входят концентрации анионов A^- , которые в заданных условиях (микроконцентрации экстрагируемого элемента) определяются из уравнения $[A^-] = \frac{K_{НА} \cdot [НА]_о}{[H^+] \cdot q_{НА}}$,

где $[НА]_о$ — концентрация кислоты в органической фазе. Это уравнение можно использовать для определения зависимости скорости экстракции от концентрации водородных ионов при постоянном значении $[НА]_о$. Если с изменением концентрации водородных ионов ионная сила рас-

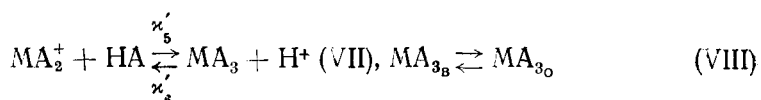
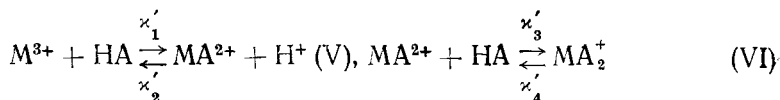
творя практически не меняется, а степень диссоциации кислоты в водной фазе очень мала, то константа ее диссоциации и коэффициент распределения будут постоянными величинами. Очевидно, что, если в системе нет реакций с участием ионов H^+ или OH^- (например, реакций гидролиза), то в случае применения уравнения (4а) в константу скорости κ_1' будет входить концентрация ионов водорода в степени n , где n — число молекул кислоты HA или ионов A^- , участвующих в соответствующей реакции. Однако в случае применения уравнений (12б), (14), (15) коэффициенты a будут более сложным образом зависеть от концентрации водородных ионов, так как она определяет не только концентрацию анионов A^- , но и равновесные концентрации $[M^{3+}]_p$, $[MA^{2+}]_p$ и т. д.

Существенное различие порядка реакции по экстрагенту и ионам водорода отмечается, например, при экстракции Ni и Co производными дитизона. Найдено ⁴¹, что при использовании уравнения (4а), этот порядок по экстрагенту 1,35 и 1,53, а по водороду 0,73 и 0,75. Правда, для Zn соответствующие величины равны 1,91 и 1,71.

Существование зависимости скорости экстракции от концентрации водородных ионов рассматривается ⁶⁷ как доказательство, что реакция, определяющая скорость экстракции, протекает в водной фазе. Это справедливо, если коэффициент распределения кислоты не зависит от концентрации водородных ионов.

В приведенной выше схеме реакций (I—III), протекающих при экстракции, принималось, что происходит взаимодействие с анионами кислоты HA , но можно предположить и взаимодействие с ее молекулами. Например, если в работах ^{49, 64, 68, 70} авторы полагают, что при взаимодействии ионов Fe^{3+} с теноилтрифторацетоном происходит медленная реакция этих ионов с енолят-ионами, то для аналогичной реакции с ацетилацетоном предполагается взаимодействие с молекулами в кето-форме ⁷¹, а в работе ⁷² — с обеими формами.

Таким образом, для определения механизма экстракции необходимо рассматривать возможность, например, реакций:



Обозначив константы равновесия соответствующих реакций через

$$K_1^* = \frac{[MA^{2+}][H^+]}{[M^{3+}][HA]_B}; K_2'^* = \frac{[MA_2^+][H^+]}{[MA^{2+}][HA]_B}; K_2^* = \frac{[MA_2^+][H^+]^2}{[M^{3+}][HA]_B^2} \quad (25b)$$

можно показать, что скорость экстракции также характеризуется уравнением (11), но соответствующие коэффициенты равны:

$$a_1^* = \frac{\kappa_1' [HA]_B C_B^0}{C_B^0 - [M^{3+}]_p} \quad (26a)$$

$$a_2^* = \frac{\kappa_5' K_1^* [HA]_B^2 \cdot C_B^0}{(K_1^* [HA]_B + [H^+]) (C_B^0 - [M^{3+}]_p - [MA^{2+}]_p)} \quad (26b)$$

$$a_3^* = \frac{\kappa_2' K_2^* \bar{K}_2^* [HA]_B^3 C_B^0}{(K_2^* [H^+]^2 + K_2^* [H^+] [HA]_B + K_2^* \cdot K_2^* [HA]_B^2) (C_B^0 - [M^{3+}]_p - [MA^{2+}]_p - [MA_2^+]_p)} \quad (26b)$$

Если $C_B^0 \gg [M^{3+}]_p$, что возможно при больших коэффициентах распределения и константах равновесия соответствующих реакций, то из уравнений (14) и (26a) следует:

$$a_1 = \frac{\kappa_1 \cdot K_{HA} [HA]_0}{q_{HA} \cdot [H^+]} \quad (27a); \quad a_1^* = \frac{\kappa_1' \cdot [HA]_0}{q_{HA}} \quad (27b)$$

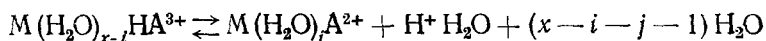
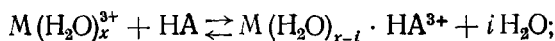
Следовательно, при постоянной концентрации кислоты HA в органической фазе величина a_1 будет обратно пропорциональна концентрации водородных ионов. Подобная зависимость наблюдалась в некоторых опытах при использовании уравнения (4a); a_1^* не будет зависеть от этой концентрации, если q_{HA} не зависит от состава раствора. Таким образом, имеется возможность различить реакции (I) и (V). Однако в реакциях с молекулами HA, например ацетилацетоном, возникает задача определения реакционно-способной формы (енольной или кетонной). Существенное различие (в зависимости от концентрации водородных ионов) имеется для коэффициентов a_2 и a_2^* , но оно сложнее для анализа.

Если медленной является реакция (VII), то подобно предыдущему, можно показать, что при условии $q_{MA_3} \gg q_p$ для двух опытов при одном значении $[HA]_0$

$$\frac{a_3^{*'}}{a_3^{*''}} = \frac{[H^+]' }{[H^+]' } \cdot \frac{(q_p' + 1)}{(q_p'' + 1)} \quad (28)$$

что дает возможность выбрать одну из реакций, (III) или (VII).

Конечно, приведенные примеры далеко не исчерпывают все возможные реакции при экстракции в кинетическом режиме. Так, даже реакция (V) может протекать в две стадии:



В ряде работ отмечается, что скорость реакций в водной фазе может определяться скоростью потери молекул воды^{73, 74}. В частности, при исследовании скорости комплексообразования никеля с малоновой и янтарной кислотами (в случае гомогенной реакции) установлено⁷⁴, что скорость прямой реакции определяется скоростью потери молекул воды, а поэтому константы скорости этой реакции не зависят от природы лиганда, тогда как константы скорости обратной реакции значительно отличаются.

Для приведенных ранее реакций цинка с дитизоном также предполагается⁶², что скорость зависит только от скорости выделения воды из гидратной оболочки. Однако здесь константа скорости выделения воды на порядок выше константы, найденной из экстракции. Заключение о том, что скорость реакции определяется скоростью потери воды, следует делать на основании сравнения скоростей исследуемой реакции и обмена воды, например, по данным⁷³. По-видимому, подобное сравнение и отсутствие зависимости скорости реакции от природы лиганда являются единственными способами доказательства того, что скорость реакции определяется скоростью потери воды.

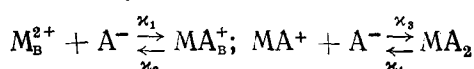
Таким образом, исследования механизма экстракции в кинетической области являются сложными даже в случае одной медленной реакции.

Для подобных исследований существенное значение имеет изучение соответствующих реакций в гомогенной системе с использованием физических методов, позволяющих определять концентрации отдельных соединений.

Однако, если показано, что процесс протекает в кинетическом режиме и определяется скоростью одной реакции, то использование уравнения (16) и эмпирической зависимости коэффициентов a от условий экстракции может способствовать выбору оптимальных условий ее осуществления.

III. ДВЕ МЕДЛЕННЫХ РЕАКЦИИ С ЭКСТРАГЕНТОМ В ВОДНОЙ ФАЗЕ

Если в кинетическом режиме в данной системе в водной фазе протекают две последовательные реакции со сравнимыми скоростями, например, при экстракции двухвалентного металла кислотой HA :



то, как было показано ранее⁷⁵, концентрация в водной фазе в случае равных объемов фаз определяется уравнением

$$C_B = C_1 e^{z_1 t} + C_2 e^{z_2 t} + \frac{a_3}{a_2} \quad (29)$$

В этом уравнении z_1 и z_2 — корни характеристического уравнения $z^2 + a_1 z + a_2 = 0$;

$$a_1 = \kappa_1 [A^-]_B + \kappa_2 + \kappa_3 + [A^-]_B + \frac{\kappa_4}{q_{MA_2} + 1} \quad (30a)$$

$$a_2 = (q_{MA_2} \cdot \kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_4 [A^-]_B + \kappa_2 \kappa_4) / (q_{MA_2} + 1) \quad (30б)$$

$$a_3 = -(\kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_4 [A^-]_B + \kappa_2 \kappa_4) C_B^0 / (q_{MA_2} + 1) \quad (30в)$$

$$\frac{a_3}{a_2} = C_{B,p} \quad (30г)$$

C_1 и C_2 — постоянные интегрирования, удовлетворяющие, в соответствии с уравнением (29), условию:

$$C_B^0 = C_1 + C_2 + C_{B,p} \quad (30д)$$

Из уравнения (29) и (30г) следует:

$$\frac{C_B - C_{B,p}}{C_B^0 - C_{B,p}} = \frac{C_1 e^{z_1 t}}{C_B^0 - C_{B,p}} \left[1 - \frac{C_2}{C_1} e^{(z_2 - z_1)t} \right] \quad (31)$$

а поэтому $\ln \frac{C_B - C_{B,p}}{C_B^0 - C_{B,p}}$ не будет линейной функцией времени. При-

чем, что $z_2 < z_1$ тогда есть при достаточно большом t , когда $\frac{C_2}{C_1} e^{(z_2 - z_1)t} \ll 1$;

$$\ln \frac{C_B - C_{B,p}}{C_B^0 - C_{B,p}} \approx z_1 t + A \quad (32)$$

где $A = \frac{C_1}{C_b^0 - C_{b,p}}$. Из (32) видно, что при больших t , стоящий в левой части логарифм будет линейной функцией времени. При малых значениях t — это кривая, наклон которой уменьшается при увеличении t , пока не примет постоянного значения.

Таким образом, начальный участок зависимости $\ln \frac{C_b - C_{b,p}}{C_b^0 - C_{b,p}}$ от времени (t мало) показывает, протекает ли в данной системе в кинетическом режиме одна реакция, определяющая скорость экстракции, или более, чем одна.

Из линейной части графика $\ln \frac{C_b - C_{b,p}}{C_b^0 - C_{b,p}}$ как функции t можно определить z_1 и C_1 . Зная C_1 из уравнения (30д), можно найти C_2 , а затем из криволинейной части графика — z_2 . Эти же величины можно вычислить с помощью координат двух точек криволинейной части графика, решая получаемую систему из двух уравнений.

Так как $a_1 = -(z_1 + z_2)$, $a_2 = z_1 \cdot z_2$, $a_3 = a_2 \cdot C_{b,p}$, то, зная коэффициент распределения молекул MA_2 (q_{MA_2}) и константы устойчивости ионов MA^+ и молекул MA_2 ,

$$K_1 = \frac{[MA^+]}{[M^{2+}][A^-]} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \quad (33a) \quad \text{и} \quad K'_2 = \frac{[MA_2]}{[MA^+][A^-]} = \frac{\kappa_3}{\kappa_4} \quad (33б)$$

из приведенных уравнений можно найти все константы скорости (κ_1 , κ_2 , κ_3 и κ_4), если проделать серию опытов с различными концентрациями кислоты $[A^-]$. Так как имеется пять уравнений, связывающих константы скорости и константы равновесия (30а, б, в, 33а, б), то это дает возможность, не зная одну из констант равновесия, определить ее из кинетических данных.

Так как $\ln \frac{C_b - C_{b,p}}{C_b^0 - C_{b,p}}$ в смешанном режиме также будет нелинейной функцией времени, то для вывода, что отклонение от линейности вызвано двумя реакциями со сравнимыми скоростями, необходимо доказательство, что в рассматриваемом случае имеет место кинетический режим.

Подобная зависимость вероятна и для большего числа последовательных реакций, но анализ соответствующих случаев достаточно сложен. По-видимому, отклонение от линейной зависимости будет наблюдаться при параллельных реакциях, например, в случае медленных реакций с экстрагентом и каким-либо комплексообразователем, присутствующим в водной фазе.

Аналогичным образом может быть описана скорость экстракции в смешанном режиме в случае реакции в объеме одной из фаз, например принимающей⁷⁶.

В работе⁶⁰ при экстракции Cr^{III} из 1 М хлорной кислоты растворами ацетилацетона найдено, что $\ln \frac{C_b}{C_b^0}$ — линейная функция времени, если

последнее больше 90 мин. при рН 4 и больше 5 мин. при рН 7. Это может быть вызвано либо протеканием двух реакций с экстрагентом (если равновесная концентрация хрома много меньше текущей, когда уравнение описывает соответствующий процесс), либо побочной реакцией

и реакцией с экстрагентом, так как заданное значение рН создавалось добавлением щелочи непосредственно перед экстракцией, в которой могло медленно устанавливаться равновесие, например в реакции гидролиза. Очевидно, что в этом случае сомнительным является определение порядка реакции по методу Вант-Гоффа с применением уравнения (4а), используемого авторами.

IV. ЭКСТРАКЦИЯ С ПОБОЧНОЙ РЕАКЦИЕЙ

Определение скорости экстракции при медленной побочной реакции рассмотрено в работе ⁷⁷. Анализируется следующая схема: в водной фазе происходит медленная реакция



в органическую фазу очень быстро переходит только соединение А, в которой либо оно не претерпевает изменения, либо происходит очень быстрая реакция. При этом используются микроконцентрации А, концентрации же D и E велики и практически не изменяются. Например, $A = \text{HSbCl}_6$, $D = \text{H}_2\text{O}$, $AB = \text{HSb}(\text{OH})\text{Cl}_4$, $E = \text{HCl}$, соединение А экстрагируется спиртами ⁷⁸. В этом случае изменение концентрации А в водной и органической фазах, при условии, что объемы фаз равны, будет описываться уравнениями:

$$\frac{d[A]_B}{dt} = -\kappa'_1[A]_B + \kappa'_2[AB]_B - K'[A]_B + K''[A]_O \quad (34a)$$

$$\frac{d[A]_O}{dt} = K'[A]_B - K''[A]_O \quad (34b)$$

В этих уравнениях $\kappa'_1 = \kappa_1[D]_B$, $\kappa'_2 = \kappa_2[E]_B$, κ_1 и κ_2 — константы скорости прямой и обратной реакции $K' = \frac{K_B S}{V_B}$, $K'' = \frac{K_O S}{V_B}$, S — поверхность раздела фаз.

Поэтому $\frac{d[A]_B}{dt} + \frac{d[A]_O}{dt} = -\kappa'_1[A]_B + \kappa'_2[AB]_B$, а в кинетическом режиме в любой момент времени $[A]_O = q_A[A]_B$, где q_A — коэффициент распределения соединения А, который принимается постоянным.

Из приведенных уравнений следует, что

$$\left(1 + \frac{1}{q_A}\right) \frac{d[A]_O}{dt} = -\kappa'_1 \frac{[A]_O}{q_A} + \kappa'_2 \left(C_B - \frac{[A]_O}{q_A}\right) \quad (35a)$$

где $C_B = [A]_B + [AB]_B$ — аналитическая концентрация А в водной фазе в любой момент времени.

Так как $C_B = C_{B(\text{исх})} - [A]_O$, где $[A]_O$ — концентрация А в органической фазе, то уравнение (34а) можно представить в виде:

$$-\frac{dC_B}{dt} = aC_B - b \quad (35b)$$

где

$$a = \frac{\kappa'_1 + (q_A + 1)\kappa'_2}{q_A + 1} \quad (36a)$$

$$b = \frac{(\kappa'_1 + \kappa'_2) C_{B(\text{исх})}}{q_A + 1} = aC_{B,p} \quad (36b)$$

Интегрируя уравнение (356) и приняв, что при $t = 0$ $C_v = C_v^0$, получим

$$\ln \frac{C_v = C_{v,p}}{C_v^0 - C_{v,p}} = -at \quad (37)$$

Однако в кинетическом режиме, если в исходной водной фазе существовало равновесие, C_v^0 не равно $C_{v(исх.)}$, где $C_{v(исх.)}$ — исходная концентрация в водной фазе (концентрация до контакта фаз)*, так как в этом режиме при контактировании фаз часть А очень быстро («мгновенно») переходит в органическую фазу. Поэтому в начальный момент экстракции выполняется условие $C_{v(исх.)} = C_v^0 + [A]_o^0$, где $[A]_o^0$ — концентрация А в органической фазе в начальный момент экстракции (при $t = 0$). Поэтому $[A]_o$ при t стремящемся к нулю будет стремиться не к нулю, а к некоторому значению $[A]_o^0$.

Значения C_v^0 и $[A]_o^0$ могут быть найдены из условий равновесия в исходном водном растворе и равновесия при распределении А в начальный момент. Действительно, при равновесии в исходном водном растворе, $C_{v(исх.)} = [A]_{v(исх.)} + [AB]_{v(исх.)} = (1 + \tilde{K}') [A]_{v(исх.)}$, где $\tilde{K}' = \frac{\tilde{K} \cdot [D]_v}{[E]_v}$, а \tilde{K} — константа равновесия рассматриваемой реакции (IX). При распределении А между фазами в начальный момент

$$[A]_{v(исх.)} = [A]_v^0 + [A]_o^0 = \frac{[A]_o^0}{q_A} + [A]_o^0 = \left(\frac{1}{q_A} + 1 \right) [A]_o^0$$

поэтому

$$\begin{aligned} [A]_o^0 &= \frac{[A]_{v(исх.)}}{\left(\frac{1}{q_A} + 1 \right)} = \frac{C_{v(исх.)}}{(1 + \tilde{K}') \left(\frac{1}{q_A} + 1 \right)}; \quad C_v^0 = C_{v(исх.)} - [A]_o^0 = \\ &= \frac{\left(\frac{1}{q_A} + \frac{\tilde{K}'}{q_A} + \tilde{K}' \right) C_{v(исх.)}}{\left(\frac{1}{q_A} + 1 \right) (1 + \tilde{K}')} \end{aligned}$$

Аналитический коэффициент распределения $q_p = \frac{[A]_{o,p}}{C_{v,p}}$, где $C_{v,p}$ — аналитическая концентрация А в равновесной водной фазе, но $C_{v,p} = [AB]_{v,p} + [A]_{v,p} = (\tilde{K}' + 1) [A]_{v,p}$, поэтому

$$q_p = \frac{[A]_{o,p}}{(\tilde{K}' + 1) [A]_{v,p}} = \frac{q_A}{\tilde{K}' + 1}, \quad \text{а } C_v^0 = \left(\tilde{K}' + \frac{1}{q_p} \right) q_p \cdot C_{v,p} = \left(\tilde{K}' + \frac{1}{q_p} \right) [A]_{o,p}$$

Необходимо учесть, что C_v^0 может быть найдено из экспериментальных данных (даже если значения \tilde{K}' и q_p неизвестны) путем экстраполяции C_v или C_o как функции t к $t = 0$. Зная C_v^0 и равновесные концентрации, можно найти \tilde{K}' и q_p .

В рассмотренном случае скорость экстракции характеризуется изменением концентрации в водной фазе, но не трудно получить соответствующее урав-

* В работе⁷⁷ $C_{v(исх.)}$ обозначена через C_v^0 , а концентрация при $t=0$ (после мгновенного распределения экстрагируемого состояния) через $C_{v(t=0)}$.

нение для характеристики скорости через изменение концентрации в органической фазе. Так как для рассматриваемой реакции $C_v = C_{v(\text{исх.})} - [A]_o$, $C_v^0 = C_{v(\text{исх.})} - [A]_o^0$, $C_{v,p} = C_{v(\text{исх.})} - [A]_{o,p}$, то подставляя эти значения в уравнение (31), получим $\ln \frac{[A]_{o,p} - [A]_o^0}{[A]_{o,p} - [A]_o} = -at$. Представив последнее урав-

нение в виде $[A]_{o,p} - [A]_o = ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}$ получим, что $[A]_o = [A]_{o,p} - ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}$. Из этого уравнения следует:

$$q_t = \frac{[A]_o}{C_v} = \frac{[A]_{o,p} - ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}}{C_{v(\text{исх.})} - [A]_o} = \frac{[A]_{o,p} - ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}}{C_{v(\text{исх.})} - [A]_{o,p} + ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}} =$$

$$= \frac{[A]_{o,p} - ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}}{C_{v,p} + ([A]_{o,p} - [A]_o^0)e^{-at}}$$

Пр $t = 0$ имеем $q_t = q_0 = \frac{[A]_o^0}{C_{v(\text{исх.})} - [A]_o^0}$, откуда $[A]_o^0 = \frac{C_{v(\text{исх.})}}{1 + \frac{1}{q_0}}$. Приняв

во внимание, что $\tilde{K}' = \frac{\kappa_1'}{\kappa_2'}$ уравнение для коэффициента a можно представить в виде $a = \kappa_1' \left(\frac{1}{q_A + 1} + \frac{1}{\tilde{K}'} \right)$. Если q_A и \tilde{K}' достаточно велики, а κ_1' мало, так как соответствующая реакция медленная, то возможен случай, когда $a \ll 1$, поэтому $e^{-at} \approx 1 - at$. Только в этом случае уравнение для q_t не будет содержать экспоненциального члена.

Примером подобной побочной реакции может служить реакция гидролиза или дегидролиза при экстракции хлоридных комплексов сурьмы из солянокислых растворов кислородсодержащими растворителями, например, спиртами, которая исследовалась в работе⁷⁸. Автор нашел, что действительно q_t как функция времени экстракции имеет некоторое конечное значение при $t=0$.

V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗЫ, В КОТОРОЙ ПРОТЕКАЕТ РЕАКЦИЯ

Если установлено, что экстракция протекает в кинетическом режиме с реакцией в объеме фаз, то существенный интерес представляет определение фазы, в которой происходит соответствующая реакция. При экстракции электролитов из водных растворов растворами органических реагентов в неполярных растворителях, при достаточной растворимости реагента (в рассматриваемом случае кислоты НА) в водной фазе и полной диссоциации исходной соли в этой фазе, а следовательно, весьма малой растворимости ее в органической фазе, с большой вероятностью можно предположить, что реакция протекает в водной фазе. Поэтому мало вероятно предположение, сделанное в работе⁴⁷, что при экстракции бериллия из водных растворов, содержащих соляную и хлорную кислоты, в органическую фазу переходит перхлорат бериллия. Однако, если реагент в органической фазе существует в нескольких формах, как, например, ацетилацетон или теноилтрифторацетон в енольной и кетонной формах, равновесие между которыми устанавливается медленно, а экстрагируемый элемент быстро реагирует с одной из этих форм, то скорость экстракции макроколичеств элемента М может определяться скоростью кето-енольного превращения.

Так, в работе ⁷⁹ малая скорость экстракции редкоземельных элементов теноилтрифторацетоном объясняется малой скоростью кето-енольного превращения, так как эти элементы, по мнению авторов, реагируют только с енольной формой.

В работе ⁸⁰, при качественном исследовании скорости экстракции циркония бензоилацетоном и теноилтрифторацетоном в различных растворителях, из зависимости относительных количеств енольной формы от полярности разбавителя и растворимости кетона в воде делается вывод, что в реакцию вступает енольная форма кетонов. При экстракции индикаторных количеств и большой концентрации экстрагента, если было достигнуто равновесие по распределению экстрагента (фазы были «уравновешены» без экстрагируемого элемента), превращение одной формы в другую не лимитирует процесс.

В случае неполной диссоциации экстрагируемой соли в водной фазе (комплексобразование с анионом исходной соли), молекулярная форма (недиссоциировавшие молекулы), возможно, с незначительным коэффициентом распределения может переходить в органическую фазу и при малой растворимости в воде экстрагента (реагента), скорость экстракции в этом случае может определяться скоростью реакции в органической фазе. Например, коэффициент распределения AuCl_4 между ксилолом и 2 М HCl равен 0,005, но значительно увеличивается при добавлении в органическую фазу трибутилфосфата (ТБФ) ⁸¹. Если данная реакция не является поверхностной, то принимая во внимание малую растворимость ТБФ в воде, с определенной долей вероятности можно предположить, что образование сольвата, увеличивающего коэффициент распределения, происходит в органической фазе, хотя конечно, это должно быть проверено экспериментально.

Выше уже отмечалось, что при экстракции кислотой НА зависимость скорости экстракции от концентрации водородных ионов рассматривается как доказательство, что реакция, определяющая скорость экстракции, протекает в водной фазе. Но это справедливо только при определенных условиях, в частности, при отсутствии зависимости коэффициента распределения кислоты от концентрации водородных ионов, что, например, имеет место при распределении ацетилацетона.

В ряде работ ^{82, 83} сравнивая скорость экстракции растворами одного экстрагента в различных разбавителях, авторы нашли, что скорость экстракции тем больше, чем больше концентрация экстрагента в водной фазе при одинаковой концентрации в органической фазе (чем меньше коэффициент распределения $q = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_в}$). Отсюда сделан вывод, что

реакция, определяющая скорость экстракции, протекает в водной фазе. Это заключение было бы верным, если бы скорость реакций определялась не активностями, а концентрациями. Однако различные концентрации реагента в водной фазе при одной и той же концентрации в различных органических фазах указывают на то, что активности реагента в органических фазах различны (тем выше, чем больше растворимость в водной фазе). Увеличение активности может быть вызвано, в частности, уменьшением взаимодействия с разбавителем, увеличением диссоциации полимера, если он образуется в органической фазе, и другими причинами, не говоря об изменении коэффициентов активности в результате изменения соотношения размеров молекул, межмолекулярного взаимодействия. Очевидно, увеличение активности реагента в органической фазе будет приводить к увеличению скорости реакции в этой фазе, если она имеет место. При изменении концентрации реагента в одном разба-

вителе коэффициенты активности его могут меняться значительно меньше, чем при замене разбавителя, а поэтому в некоторой области концентраций их можно считать постоянными и рассчитывать кинетику на основе концентраций. Это приведет к получению «эффективных» констант скорости и констант равновесия, включающих в себя эти постоянные коэффициенты активности. Поэтому изменение констант скорости при значительном изменении концентрации может быть вызвано не изменением механизма реакции, а изменением коэффициентов активности.

В работе⁶ для гетерофазных процессов в кинетическом режиме, сопровождающихся реакцией $A + B \rightleftharpoons AB$, с известными коэффициентами распределения всех веществ, получено уравнение для количества превратившегося вещества (например, количества образовавшегося AB), позволяющее определить фазу, в которой протекает реакция. Возможность применения подобного уравнения к рассматриваемым нами системам осложняется существованием в водной фазе ряда соединений и необходимостью различать аналитический коэффициент распределения и коэффициент распределения экстрагируемого соединения. Поэтому необходим соответствующий анализ этого уравнения и сравнение его с уравнениями для скорости экстракции, определяемой скоростью реакции в органической фазе.

При использовании различных разбавителей для одного реагента (экстрагента) существенный интерес представляет определение констант скорости реакций, что могло бы быть более убедительным доказательством протекания реакции в одной фазе, чем качественное сравнение скоростей.

VI. СКОРОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ В КИНЕТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ В СЛУЧАЕ МАКРОКОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

Ранее рассматривалась экстракция микроколичеств экстрагируемого вещества (элемента), при которой концентрация экстрагента оставалась практически постоянной, что в случае надлежащей подготовки растворов для эксперимента (уравновешивание фаз по макрокомпонентам) исключало влияние скорости превращений экстрагента из одной формы в другую, если экстрагент может существовать в разных формах. В данном разделе, на примере экстракции одновалентного элемента кислотой HA , имеющей только одну форму, выводятся уравнения скорости экстракции в случае сравнимых концентраций экстрагируемого соединения и экстрагента. В этом случае, полагая, что скорость экстракции определяется только скоростью реакции $M^+ + A^- \rightleftharpoons MA$, протекающей в водной фазе, в любой момент времени:

$$[HA]_b = q_{HA} [HA]_o \quad (38a)$$

$$[MA]_o = q_{MA} \cdot [MA]_b \quad (38b)$$

$$[HA]_b = K_{HA} [H^+] [A^-] \quad (39a)$$

$$[A^-] = \frac{[HA]_b}{K_{HA} [H^+]} = \frac{[HA]_o}{q_{HA} \cdot K_{HA} \cdot [H^+]} \quad (39b)$$

При равных объемах фаз так же, как и в системе с микроконцентрациями экстрагируемого элемента, получаем:

$$\frac{d[MA]_b}{dt} + \frac{d[MA]_o}{dt} = \kappa_1 [M^+]_b [A^-]_b - \kappa_2 [MA]_b \quad (40)$$

Так как аналитическая концентрация M в водной фазе $C_b = [M^+]_b + [MA]_b$, а в органической фазе $C_o = [MA]_o$, то

$$[M^+]_b = C_b - [MA]_b = C_b^0 - C_o - \frac{C_o}{q_{MA}} = C_b^0 - \left(1 + \frac{1}{q_{MA}}\right) C_o \quad (41)$$

где C_b^0 — концентрация M^+ в исходном водном растворе.

Из уравнений (38б), (40), (41) следует, что

$$\left(1 + \frac{1}{q_{MA}}\right) \frac{dC_o}{dt} = \kappa_1 [A^-] \left\{ C_b^0 - \left(1 + \frac{1}{q_{MA}}\right) C_o \right\} - \frac{\kappa_2 \cdot C_o}{q_{MA}} \quad (42)$$

Для определения $[A^-]$ используем уравнения материального баланса:

$$[HA]_o = [HA]_o^0 - [HA]_b - [A^-]_b - [MA]_o - [MA]_b \quad (43a)$$

$$[H^+]_b = [H^+]_b^0 + [A^-]_b + [MA]_b + [MA]_o \quad (43б)$$

где $[HA]_o^0$ и $[H^+]_b^0$ — исходные концентрации кислоты HA в органической фазе и ионов водорода в водной

Тогда

$$[A^-] = \frac{[HA]_b}{q_{HA} \cdot K_{HA} \left\{ [H^+]_b^0 + [HA]_o^0 - [HA] \left(1 + \frac{1}{q_{HA}}\right) \right\}} \quad (44a)$$

$$[HA]_o = [HA]_o^0 - [HA]_b - \frac{[HA]_o}{q_{HA} \cdot K_{HA} \left\{ [H^+]_b^0 + [HA]_o^0 - [HA]_o \left(1 + \frac{1}{q_{HA}}\right) \right\}} - [MA]_b - [MA]_o \quad (44б)$$

Из уравнения (44б), заменив $[HA]_b$ на $\frac{[HA]_o}{q_{HA}}$ можно найти $[HA]_o$.

Если известны $[HA]_o^0$, $[H^+]_b^0$, C_o , $[HA]_o$, то не трудно определить $[H^+]$ и $[A^-]$. Очевидно, что при этом уравнение (42) превратится в сложное выражение. Однако если степень диссоциации кислоты мала и величиной $[A^-]$ в уравнениях (43a) и (43б) можно пренебречь, то из этих уравнений следует, что:

$$[HA] = \frac{[HA]_o^0 + \left(1 + \frac{1}{q_{MA}}\right) C_o}{1 + \frac{1}{q_{HA}}} \quad (45a)$$

$$[H^+]_b = [H^+]_b^0 - \left(1 + \frac{1}{q_{MA}}\right) C_o \quad (45б)$$

Положив для сокращения записи, что $1 + \frac{1}{q_{MA}} = a$, $1 + \frac{1}{q_{HA}} = b$, имеем

$$[HA]_o = \frac{[HA]_o^0 - aC_o}{b} \quad (46a); \quad [H^+]_b = [H^+]_b^0 + aC_o \quad (46б)$$

$$[A^-] = \frac{[HA]_b^0 - aC_o}{q_{HA} \cdot K_{HA} \cdot b ([HA]_o^0 + aC_o)} \quad (46в)$$

Подставив значение $[A^-]$ из уравнения (46в) в уравнение (42), после соответствующих преобразований получим:

$$f \frac{dC_o}{dt} = \frac{(a' - C_o)(C' - C_o)}{b' - C_o} + gC_o \quad (47)$$

В этом уравнении $f = \frac{bq_{HA} \cdot K_{HA}}{\kappa_1}$, $a' = \frac{[HA]_o^0}{a}$, $b' = \frac{[H^+]_R^0}{a}$,

$$C' = \frac{C_o^0}{a}, g = \frac{\kappa_2 q_{HA} \cdot K_{HA} \cdot h}{a\kappa_1 \cdot q_{MA}} = \frac{K_{HA}(q_{HA} + 1)}{K_{MA}(q_{MA} + 1)}$$

После приведения уравнения (47) к общему знаменателю и преобразования получаем, что $\frac{(b' - C_o) dC_o}{C_o^2 - pC_o + r} = \frac{1 + g}{r} dt$ (48)

где

$$p = \frac{a' + b'g + C'}{1 - g}$$

Интегрирование этого уравнения при условии, что для $t=0$, $C_o=0$, приводит к выражению:

$$(b' - x_1) \lg \frac{x_1 - C_o}{x_1} - (b' - x_2) \lg \frac{x_2 - C_o}{x_2} = \frac{(1 - g)(x_1 - x_2)}{2,303 f} t, \quad (49)$$

где x_1 и x_2 — корни уравнения $C_o^2 - pC_o + r = 0$.

Условие $C_o^2 - pC_o + r = 0$ соответствует равновесию, поэтому один из корней, например, $x_2 = C_{o,p}$, где $C_{o,p}$ — равновесная концентрация в органической фазе, которая может быть найдена из опыта. В этом случае $x_1 = \frac{r}{x_2} = \frac{r}{C_{o,p}}$. Если значения q_{HA} , q_{MA} , K_{HA} , K_{MA} , a' , b' , C' и g

известны, то в уравнении (44) имеется только одно неизвестное — f , в которое входит константа скорости κ_1 . Таким образом, определив на опыте C_o в некоторый момент времени t , можно найти f , а зная константу равновесия рассматриваемой реакции K_{MA} , — определить κ_2 .

Приведенные уравнения показывают, что определение константы скорости сравнительно простой реакции при экстракции требует знания константы устойчивости образующегося соединения и его коэффициента распределения, а соответствующие вычисления приведут к большой погрешности, так как в уравнения входят коэффициенты, являющиеся сложными функциями исходных концентраций, констант равновесия и коэффициентов распределения.

Очевидно, что в случае экстракции, скорость которой определяется скоростью химической реакции, сопровождающейся образованием нескольких соединений экстрагируемого элемента, соответствующие уравнения будут еще более сложными.

При большом изменении концентраций компонентов возможно значительное изменение их коэффициентов активности, что еще больше осложнит исследование механизма экстракции, поэтому использование радиоактивных индикаторов весьма целесообразно при изучении механизма экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, Атомиздат, 1960.
2. В. В. Фомин, Сб. Химия процессов экстракции, «Наука», М., 1972, стр. 102.
3. В. В. Фомин, С. А. Потапова, Радиохимия, 10, 167 (1965).
4. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, Высшая школа, М., 1969.
5. Ю. А. Золотов, И. Н. Алимарин, В. А. Бодня, Ж. аналит. химии, 19, 98 (1964).
6. H. Goldschmidt, Ztschr. phys. Chem., 31, 235 (1899).
7. O. Haugen, K. M. Watson, Kinetics and Catalysis (Chemical Process Principles), p. II. N. Y.-London, 1948, стр. 1052.
8. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, «Наука», М., 1963, стр. 68.
9. G. E. Langlois, J. E. Gulberg, T. Vermeulen, Rec. Sci. Instr., 25, 360 (1954).
10. T. Vermeulen, G. M. Williams, G. E. Langlois, Chem. Eng. Progr., 51, 85 (1955).
11. W. A. Rodger, V. G. Trice, J. H. Rushton, Там же, 52, 515 (1956).
12. А. В. Янишевский, И. И. Павлушенко, ЖПХ, 31, 1215 (1958).
13. H. A. Becker, H. C. Hoffe, G. M. Williams, J. Fluid Mech., 30, 259 (1967).
14. В. В. Тарасов, Автореф. канд. диссерт. МХТИ им. Менделеева, М., 1968.
15. H. D. Schindler, R. E. Treybal, A. J. Ch. E. Journal, 14, 740 (1958).
16. В. А. Навроцкая, Ю. Б. Клетеник, ЖПХ, 14, 1900 (1969).
17. C. R. Adler, A. M. Merk, W. R. Marshall, Chem. Eng. Progr., 50, 14 (1950).
18. И. С. Павлушенко, А. В. Янишевский, ЖПХ, 32, 1495 (1959).
19. В. В. Фомин, Г. А. Леман, ЖНХ (в печати).
20. Б. М. Бабанов, В. В. Кафаров, Колл. ж., 20, 121 (1958).
21. J. B. Lewis, Chem. Engn. Sci., 3/4, 248 (1954).
22. K. F. Gordon, T. K. Sherwood, Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 50, 15 (1954).
23. A. W. Flinn, R. E. Treybal, A. J. Ch. E. Journal, 1, 324 (1953).
24. М. Х. Кишиневский, Л. А. Мочалова, ЖПХ, 33, 2049 (1960).
25. P. V. Danckwerts, Trans. Faraday Soc., 46, 300 (1950).
26. P. V. Danckwerts, Там же, 47, 1014 (1951).
27. Дж. Астарита, Массопередача с химической реакцией, «Химия», 1971.
28. A. K. Nanda, M. M. Sharma, Chem. Eng. Sci., 21, 707 (1966).
29. J. B. Fernandes, M. M. Sharma, Там же, 22, 1297 (1967).
30. J. B. Fernandes, M. M. Sharma, Там же, 23, 9 (1968).
31. M. M. Sharma, P. V. Danckwerts, Там же, 19, 991 (1964).
32. Г. А. Ягодин, В. В. Тарасов, В. Г. Чернышев, Химия процессов экстракции, «Наука», 1972, стр. 113.
33. М. Ф. Пушленков, Н. Н. Шепетьников, Радиохимия, 11, 19 (1969).
34. Г. И. Киреев, Автореф. кандидат. диссерт., МГУ, 1969.
35. В. Н. Максимов, Б. З. Иофа, ДАН, 168, 854 (1966).
36. В. С. Гавричев, В. З. Иофа, Н. М. Колесникова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., 11, 263 (1968).
37. Г. М. Дакар, Б. З. Иофа, Ан. Н. Несмеянов, Радиохимия, 5, 428 (1963).
38. C. B. Hopaker, H. Freiser, J. Phys. Chem., 66, 127 (1962).
39. G. K. Schweitzer, J. R. Rimstidt, Anal. Chim. Acta, 27, 389 (1962).
40. G. K. Schweitzer, E. W. Benson, Там же, 30, 79 (1964).
41. B. E. McClellan, H. Freiser, Anal. Chem., 36, 2262 (1964).
42. J. S. Oh, H. Freiser, Там же, 39, 295 (1967).
43. В. А. Бодня, А. П. Алимарин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 1726.
44. W. G. Serbner, W. J. Treat, J. D. Weis, Anal. Chem., 37, 1136 (1965).
45. С. М. Карпачева, Л. В. Иложева, Радиохимия, 11, 20 (1969).
46. B. E. McClellan, O. Menis, Anal. Chem., 43, 436 (1971).
47. T. Sekine, J. Koike, Y. Komatsu, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 2903 (1971).
48. H. Irwing, A. M. Bell, W. R. Marshall, R. J. Parent, J. Chem. Soc., 1952, 356.
49. H. L. Finston, J. Jone, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 199 (1967).
50. A. K. Majumdar, A. K. De, Anal. Chem., 32, 1337 (1960).
51. О. М. Петрухин, Л. А. Изосенкова, И. П. Маров, Ю. И. Дубров, Ю. А. Золотов, Ж. неорг. химии, 12, 1407 (1967).
52. В. А. Бодня, И. П. Алимарин, Т. Ф. Седлецкая, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1192.
53. В. А. Бодня, И. П. Алимарин, Там же, 1972, 15.
54. В. С. Хайлов, Б. Б. Брандт, Введение в технологию основного органического синтеза, «Химия», Л., 1969.
55. В. В. Фомин, ДАН (в печати).
56. В. В. Фомин, Г. А. Леман, Е. П. Майрова, ДАН, 196, (1971).
57. В. В. Фомин, Г. А. Леман, Е. П. Майорова, Ж. неорг. химии, 16, 2215 (1971).
58. А. А. Абрамзон, Н. А. Козан, ЖПХ, 38, 602 (1965).
59. J. B. Lewis, Chem. Eng. Sci., 3, 260 (1954).
60. H. E. Hellwege, G. K. Schweitzer, Anal. Chim. Acta, 29, 46 (1963).

61. В. А. Бодня, И. П. Алимарин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1726.
62. Г. Фрайзер, Сб. Химия экстракции, Атомиздат, 1971, стр. 59.
63. А. П. Бантыш, Д. А. Князев, Ж. неорг. химии, 13, 231 (1968).
64. Ю. А. Золотов, И. В. Серякова, Г. А. Воробьев, Talanta, М., стр. 732 (1967).
65. J. Badoz-Lambling, Ann. chimie, 8, 586 (1953).
66. R. M. Izatz, W. C. Fernelius, C. G. Haas, J. Phys. Chem., 59, 170 (1955).
67. H. Barnes, Analyst, 72, 469 (1947).
68. H. L. Finston, Progress in Coordination Chemistry. Proc. of the 11-th Intern. Conference of Coord. Chem. Jerusalem, 1968.
69. R. W. Taft, E. H. Cook, J. Am. Chem. Soc., 81, 46 (1954).
70. M. R. Jaffe, D. P. Fay, M. Cefoba, N. Sutin, Там же, 93, 2878 (1971).
71. W. K. Ong, R. H. Prince, J. Chem. Soc. (A), 1966, 458.
72. D. P. Fay, A. R. Nichools, N. Sutin, J. Inorg. Chem., 10, 2096 (1971).
73. M. Eigen, Coordination Chemistry, 7-th Intern. Conference JUPAX, (1963).
74. J. L. Rear, Chin Tung-Lin, J. Phys. Chem., 72, 2076 (1968).
75. В. В. Фомин, ДАН, 196, 1400 (1971).
76. В. В. Фомин, Ж. неорг. химии, 17, 2265 (1972).
77. В. В. Фомин, Там же, 17, 2261 (1972).
78. Б. З. Иофа, Докт. диссерт. МГУ, 1971.
79. T. V. Healy, J. In. Nucl. Chem., 19, 314 (1961).
80. Г. П. Озерова, Н. В. Мельникова, В. М. Пешкова, Вест. МГУ, сер. II, Хим., 5, 102 (1968).
81. D. G. Tuck, J. In. Nucl. Chem., 11, 164 (1959).
82. Ю. А. Золотов, Г. А. Воробьева, Л. Н. Изосенкова, Кинетика и механизм элементарного акта экстракции внутрикомплексных соединений, Изд. АН СССР, ГеОХИ, 1964.
83. Д. Краус, Д. Хорнер, Химия экстракции металлов органическими растворителями, Атомиздат, М., 1969, стр. 222.