

УДК 542.61

РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ ПОДАВЛЕНИИ ЭКСТРАКЦИИ ОДНИХ МЕТАЛЛОВ ДРУГИМИ. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ПО ГИДРАТНО-СОЛЬВАТНОМУ И СОЛЬВАТНОМУ МЕХАНИЗМАМ

А. А. Абрамов, О. В. Елисеева, С. В. Волкова

(кафедра радиохимии)

Изучено взаимное влияние индия (III), теллура (IV) и олова (IV) при их совместной экстракции из растворов хлористо-водородной кислоты метилбутилкетонем. Теллур и индий экстрагируются в данных условиях в виде металлгалогенидных кислот по гидратно-сольватному механизму, в то время как для олова реализуется не только аналогичный механизм экстракции, но и сольватный с экстракцией нейтрального хлоридного комплекса. Рассчитаны коэффициенты экстракции олова (IV) в присутствии индия (III) и теллура (IV), которые достаточно хорошо совпадают с экспериментальными данными. Установлено, что повышение температуры нивелирует подавление экстракции одного металла другим.

Т а б л и ц а 1

Константы диссоциации ($K_{\text{дис}}$) и «эффективные» константы экстракции ($K_{\text{экс}}$) H_2TeCl_6 и HInCl_4 метилбутилкетонем из 2 М HCl

Температура, °С	5	25	40	60
$K_{\text{экс}} \cdot 10^3 (\text{H}_2\text{TeCl}_6)$	12,2	12,2	10,8	7,5
$K_{\text{дис}} \cdot 10^3 (\text{H}_2\text{TeCl}_6)$	4,56	0,95	0,54	0,15
$K_{\text{экс}} \cdot 10^3 (\text{HInCl}_4)$	5,1	4,7	4,3	4,2
$K_{\text{дис}} \cdot 10^3 (\text{HInCl}_4)$	2,55	1,5	1,35	1,15

Экстракция большого количества химических элементов из растворов галогенводородных кислот спиртами, кетонами и эфирами осуществляется в виде металлгалогенидных кислот по гидратно-сольватному механизму. Так как спирты и кетоны имеют достаточно высокие диэлектрические проницаемости, процесс экстракции сопровождается диссоциацией комплексных и галогенводородных кислот в органической фазе. Зависимость

коэффициентов распределения одного элемента от его концентрации или концентрации другой комплексной кислоты наиболее явно проявляется при экстракции кетонами. Спирты заметно лучше экстрагируют галогенводородные кислоты, и за счет эффекта общего иона (иона водорода) происходит подавление диссоциации комплексных металлгалогенидных кислот галогенводородной [1, 2]. Нами на основании экстракционных данных и данных по электропроводности экстрактов были вычислены эффективные константы экстракции H_2TeCl_6 и HInCl_4 кетонами и их константы диссоциации в экстрактах (табл. 1) [3, 4].

При экстракции олова в тех же условиях было выяснено, что экстракция протекает по двум механизмам: по сольватному механизму в виде комплекса $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 \cdot nS$ и гидратно-сольватному (аналогично индию и теллуру) в виде $\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})_m S_n \text{SnCl}_6$, где S – экстрагент [5]. Коэффициенты распределения олова также зависят от концентрации олова и температуры (табл. 2). Однако концентрационная зависимость выражена в меньшей степени, чем у индия и теллура, а температурная в большей степени, как это свойственно экстракционным системам с сольватным механизмом экстрагирования.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты распределения олова (IV) между 2 М раствором HCl и метилбутилкетонем

Температура, °С	$C_{\text{Sn (IV), M}}$						
	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$
5	27	24	19,3	15,3	15,1	11,8	10,0
25	8	7,6	6,65	5,9	4,7	4,2	3,9
40	3,8	3,8	3,7	3,3	2,86	2,47	2,20
60	1,7	1,7	1,6	1,52	1,29	1,16	1,05

Т а б л и ц а 3

Удельная электропроводность олова (IV) в метилбутилкетоне (χ , $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)

Температура, °С	$C_{\text{Sn (IV)}}, \text{M}$				
	10^{-3}	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$3 \cdot 10^{-2}$
5		$3 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$
25	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$
40		$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$
60		$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Примечание. Для удобства расположения данных приведена начальная концентрация олова (IV) в водной фазе до экстракции его метилбутилкетонном. Используя данные табл. 2, можно рассчитать концентрацию олова в экстракте.

Т а б л и ц а 4

Коэффициенты распределения олова (IV) в присутствии теллура (IV) между 2M раствором HCl и метилбутилкетонном ($C_{\text{Sn (IV)}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Температура, °С	$C_{\text{Te (IV)}}, \text{M/л}$					
	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$
5	10,5	9,4	7,6	8,3	3,8	3,8
25	4,4	4,2	4,0	3,9	2,3	2,3
40	3,0	2,8	2,1	2,1	1,2	1,0
60	1,1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,75

Коэффициент распределения олова кетонами может быть представлен уравнением

$$D = K' \cdot \text{П}\gamma + K[\text{H}^+]^2_{(\text{B})} \text{П}\gamma + (K_{\text{дис}} \cdot K[\text{H}^+]^2_{(\text{B})} \text{П}\gamma) / \text{П}\gamma_i (K_{\text{дис}(i)} \cdot K_i \cdot [\text{Me}_i]_{(\text{B})} \cdot [\text{H}]^i_{(\text{B})})^{1/2}, \quad (1)$$

где K' – концентрационная константа экстракции олова в виде тетрахлорида;

K – концентрационная константа экстракции H_2SnCl_6 ;

$\text{П}\gamma$ и $\text{П}\gamma_i$ – произведение коэффициентов активности различных частиц для соединений олова.

Попытка расчета $K_{\text{дис}} \text{H}_2\text{SnCl}_6$ в предположении, что экстрагируется только комплексная форма, не привела к успеху. Данный факт дополнительно свидетельствует в пользу предположения о том, что в случае олова (IV) наряду с комплексной кислотой экстрагируется и сольват хлорида олова (IV). Поэтому мы провели серию расчетов, варьируя долю комплексной кислоты при экстракции олова. Расчеты проводили также методом последовательных приближений по Фуоссу–Краусу [6] с использованием данных по электропроводности раствора олова (IV) в метилбутилкетоне (табл. 3). Только в интервале мольной доли H_2SnCl_6 5–25% по отношению ко всем комплексным формам олова в органической фазе мы получили положительные значения для константы диссоциации H_2SnCl_6 (при температурах 5, 25, 40 и 60° $K_{\text{дис}}$ имели значения $6 \cdot 10^{-4}$; $5,2 \cdot 10^{-4}$; $2,3 \cdot 10^{-4}$ и $0,8 \cdot 10^{-4}$ соответственно).

На основании полученных значений констант диссоциации H_2SnCl_6 , вычисленных значений K и K' были рассчитаны значения коэффициентов распределения олова в присутствии теллура и индия (табл. 4, 5). Методика расчетов эффективных констант экстракции в более простых экстракционных системах подробно описана в работе [7].

Удовлетворительное согласие экспериментальных и расчетных данных подтверждает наше предположение о том, что олово (IV) экстрагируется кетонами по двум механизмам. Как видно из табл. 4, 5, повышение температуры нивелирует давление экстракции одного металла другим.

Т а б л и ц а 5

Коэффициенты распределения олова (IV) в присутствии индия (III) между 2M раствором HCl и метилбутилкетонном ($C_{\text{Sn (IV)}} = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M/л}$)

Температура, °С	$C_{\text{In (III)}}, \text{M/л}$					
	10^{-3}		10^{-2}		10^{-1}	
	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$	$D_{\text{расч}}$	$D_{\text{экс}}$
5	15,0	13,4	10,0	9,2	4,5	4,5
25	4,5	4,4	3,7	3,9	2,9	2,8
40	2,9	2,7	1,9	2,0	1,1	1,3
60	1,1	1,0	0,9	0,9	0,7	0,8

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М., 1973.
2. Иофа Б.З., Абрамов А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. 35. С. 497.
3. Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1970. 11. С. 324.
4. Иофа Б.З., Абрамов А.А., Марков Б.Н. // Радиохимия. 1970. 12. С. 751.
5. Абрамов А.А., Иофа Б.З. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1971. 12. С. 722.
6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М., 1976.
7. Абрамов А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1970.

Поступила в редакцию 10.11.99