

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Te(IV)}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{ТБФ}-\text{ГЕКСАН}$

Л. В. Шихеева

Распределение экстрагируемого вещества между водной и органической фазами, наряду с прочими факторами, зависит от выбранного разбавителя. Во многих работах [1—4] уже отмечалось, что разбавление алканами обычно повышает экстракционную способность ТБФ.

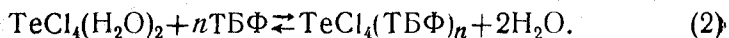
Влияние разбавителя на поведение ТБФ и сольвата учитывают с помощью коэффициентов активности [1, 2, 3]: при разбавлении гексаном активность ТБФ возрастает, и тогда коэффициенты активности превышают единицу. Рассмотрение органических фаз, содержащих ТБФ, на основе модели регулярных растворов не всегда возможно [1, 5], так как в растворах могут образоваться ассоциаты между молекулами ТБФ и молекулами разбавителя и ТБФ. Специфическое взаимодействие при больших разбавлениях ограничено образованием димера [8, 9]



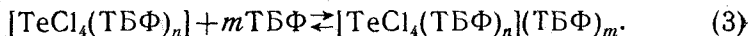
Константа димеризации в гексане 2, 9, если образование контактных пар или молекулярных соединений между ТБФ и гексаном отсутствует. При большом содержании ТБФ в гексане возможно образование n -меров. Переход при разбавлении от n -меров к димерам и мономеру повышает активность ТБФ.

Рассмотрим распределение теллура (IV) между раствором соляной кислоты и растворами ТБФ в гексане. В качестве стандартного состояния примем бесконечно разбавленный раствор в гексане, т. е. мономерное состояние молекул ТБФ.

Теллур (IV) экстрагируется из растворов соляной кислоты по сольватному механизму



Помимо образования внутрисферного сольвата, возможна дальнейшая сольватация с образованием внешнесферного комплекса



Вероятность такого процесса вытекает из анализа третьей (тяжелой органической) фазы, образующейся при экстракции теллура (IV) растворами ТБФ в изооктане [6]. При определенных условиях эта фаза содержит переменное количество молекул ТБФ на один атом Те.

При определении коэффициентов распределения использован очищенный и перегнанный ТБФ, гексан марки ХЧ. Распределение теллура (IV) при малых исходных концентрациях в водном растворе ($3,77 \cdot 10^{-4}$ и $6,3 \cdot 10^{-4}$ *мол/л*) контролировалось методом меченых атомов (изотоп Te^{125}). В некоторых случаях для анализа органической фазы использовали спектрофотометрический метод определения малых содержаний теллура с диантипирилметаном. При макроконцентрациях теллура в исходном растворе обе фазы анализировали иодометрическим или фотоколориметрическим методом (органическую фазу перед анализом реэкстрагировали). Температура опытов $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Зависимость распределения теллура от концентрации соляной кислоты в водном растворе показана на рис. 1.

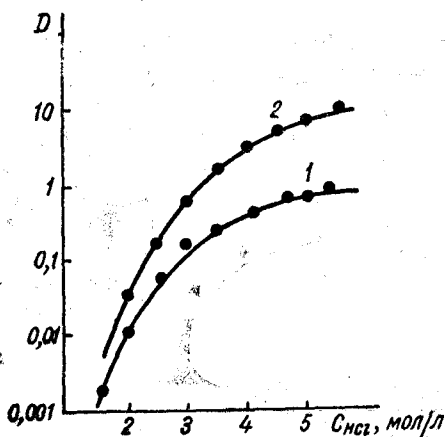


Рис. 1. Распределение теллура (IV) между водными растворами соляной кислоты и растворами ТБФ в гексане. Исходная концентрация теллура, *мол/л*:
1 — $0,20$; 2 — $3,77 \cdot 10^{-4}$

Для определения значений n и m в уравнениях (2) и (3) необходимо было выбрать системы, в которых единственным или почти единственным экстрагируемым соединением будет TeCl_4 . Ниже приведены анализы на содержание теллура и хлора в некоторых органических фазах при общей концентрации теллура в исходной водной фазе $0,2 \text{ мол/л}$ и концентрации ТБФ в органической фазе $0,5 \text{ мол/л}$:

$C_{\text{HCl}}^{\text{водн}}$	2,60	3,02	4,12	5,02	мол/л
$C_{\text{Te}}^{\text{орг}}$	0,0119	0,0239	0,0532	0,0750	г-атом/л
$C_{\text{Cl}}^{\text{орг}}$	0,0330	0,0690	0,210	0,290	г-атом/л

В качестве рабочих систем выбраны водные фазы, содержащие 4,0 и 5,0 мол/л HCl . Логарифмическая зависимость коэффициентов распределения D теллура (IV) от общей концентрации ТБФ в органической фазе

$$\lg D = \lg \left(K \frac{\gamma_{\text{ТБФ}}^n}{\gamma_{\text{сольв}}} / a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \right) + n \lg C_{\text{ТБФ}} \quad (4)$$

представлена на рис. 2. Поправка на ТБФ, связанный в сольват, не вводилась, так как она составляет менее 0,5% от общего его содержания. Угловой коэффициент этой зависимости меняется с изменением концентрации ТБФ. В области очень низких концентраций ($C_{\text{общ}} < 0,04 \text{ мол/л}$) он почти равен двум, а при более высокой концентрации угловой коэффициент увеличивается и стремится к трем. По константе димеризации ТБФ в гексане [9] вычислена концентрация мономерных молекул ТБФ при различном общем его содержании:

$C_{\text{общ}}, \text{мол/л}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$5,0 \cdot 10^{-1}$
$C_{\text{мон}}, \text{мол/л}$	$0,95 \cdot 10^{-2}$	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$0,706 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Доля мономера	0,95	0,81	0,706	0,55	0,44

На рис. 2 каждая зависимость представлена двумя отрезками прямой с угловыми коэффициентами 2 и 4. Это позволяет считать, что взаимодействие тетрахлорида теллура с молекулами ТБФ при общей концентрации последнего менее $0,04 \text{ мол/л}$ описывается уравнением (2). Константа равновесия этого процесса

$$K_2 = \frac{[\text{TeCl}_4(\text{ТБФ})], a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{TeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2] C'_{\text{мон}} \gamma_{\text{мон}}^2} \quad (5)$$

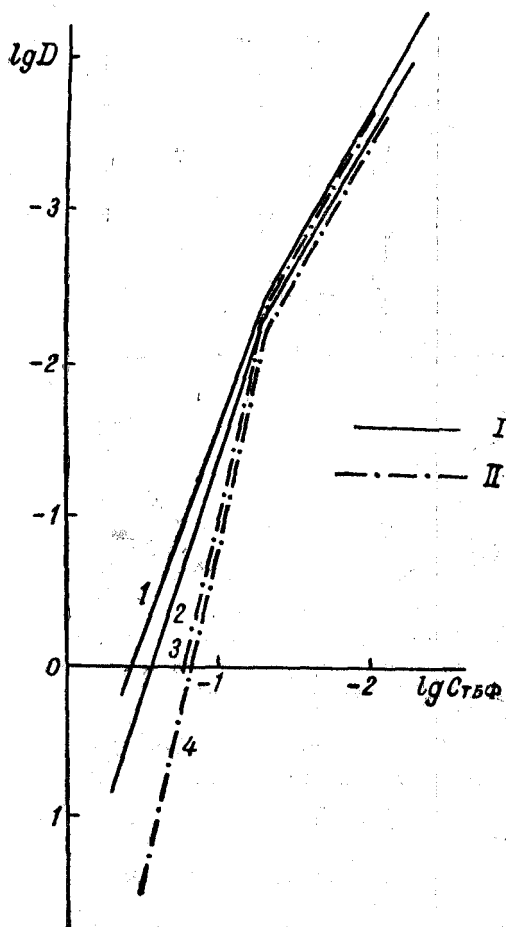


Рис. 2. Зависимость распределения теллура (IV) от общей концентрации ТБФ в органической фазе (I) и от концентрации мономерных молекул ТБФ (II)
1, 3 — $C_{\text{HCl}} = 4$ мол/л; 2, 4 — $C_{\text{HCl}} = 5$ мол/л

Так как за идеальное состояние принят бесконечно разбавленный раствор в гексане, примем $\gamma_{\text{мон}} = 1$, $\gamma_{\text{солев}} = 1$.
Тогда

$$[\text{TeCl}_4(\text{ТБФ})_2] = C_{\text{Te}}^{\text{орг}};$$

$C_{\text{мон}}$ — концентрация мономера.

Расчет констант образования соляватов

Водная фаза				Органическая фаза				K_2	K_3-4
C_{HCl} , мол./л	α_{H_2O}	$C_{Te}^{обш}$, г-ат./л	$C_{TeCl_4 \cdot (H_2O)_2}$, мол./л	$C_{Te}^{г-ат.}$, г-ат./л	$C_{TEФ}^{обш}$, мол./л	$C_{мон}$, мол./л	D		
4,0	0,783	$3,77 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,010	$2,04 \cdot 10^{-4}$	118	—
4,0	0,783	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,158	0,10	0,105	—	412
4,0	0,783	0,147	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$5,30 \cdot 10^{-2}$	0,50	0,154	0,36	—	334
5,0	0,704	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,010	$0,9 \cdot 10^{-4}$	148	—
5,0	0,704	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$5,32 \cdot 10^{-6}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	0,158	0,10	0,16	—	448

Концентрация тетрахлорида в водном растворе вычислена по спектрофотометрическим данным [7]. Увеличение углового коэффициента при возрастании общей концентрации ТБФ в органической фазе можно объяснить только внешне-сферной сольватацией, выраженной уравнением (3). Константу равновесия этого процесса

$$K_{2-4} = \frac{[\text{TeCl}_4(\text{ТБФ})_2](\text{ТБФ})_2}{[\text{TeCl}_4(\text{ТБФ})_2]C_{\text{мон}}^2} \quad (6)$$

можно вычислить по данным распределения теллура (IV) в интервале общей концентрации ТБФ (0,05—1,0 мол/л), используя константу образования внутрисферного сольвата по формуле (5)

$$K_{2-4} = \left[\frac{C_{\text{Te}}^{\text{орг}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{[\text{TeCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]C_{\text{мон}}^2 K_2} - 1 \right] \frac{1}{C_{\text{мон}}^2} \quad (7)$$

Полученные значения K_2 и K_{2-4} и расчет K_{2-4} приведены в таблице. Для макроконцентраций теллура в обеих фазах константа занижена, так как в величину активности соляной кислоты в водной фазе не введена поправка на хлор-ион, связанный в форме хлорокомплексов теллура.

Таким образом, в процессе экстракции тетрахлорида теллура возможно образование различных сольватов. Соответствующие равновесия можно описать на основе модели идеальных ассоциированных растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розен А. М., Хорхорина Л. П., Юркин В. Г. Влияние растворителей на экстракцию. ЖНХ, 1967, т. 12.
2. Розен и др. Взаимодействие ТБФ и ТБФ-сольвата с разбавителями. ДАН СССР, 1963, т. 153, стр. 1367.
3. Пушленков М. Ф., Шувалов О. Н. Характеристика межфазного равновесия при экстракции уранилнитрата фосфорорганическими производными с учетом коэффициентов активности компонентов в органической фазе. Радиохимия, 1963, т. 5, стр. 536.
4. Шевченко В. Г. и др. О влиянии углеводов жирного и ароматического рядов на экстракцию U(VI), Pu(IV), Zr(IV), Ce(III) трибутилфосфатом из азотнокислых растворов. Радиохимия, 1960, т. 2, стр. 281.
5. Фомин В. В., Руденко Т. И. Исследование свойств растворов ТБФ в бензоле, четыреххлористом углеороде и н-декане. I. Теплоты смешения

ния и изменение объемов при смешении безводных ТБФ и бензола, четыреххлористого углерода и н-декана. Радиохимия, 1965. т. 7, стр. 33.

6. Шихеева Л. В. Исследование экстракции теллура (IV) из солянокислых растворов три-н-бутилфосфатом в изооктане. ЖНХ, 1968, т. 12, стр. 3323.

7. Шихеева Л. В. Спектрофотометрическое изучение равновесий в солянокислых растворах четырехвалентного теллура. ЖНХ, 1968, № 12.

8. Dyrssen D., Petkovic D. M., J. Inorg. Nucl. Chem. 1965, т. 27, стр. 1381.

9. Petkovic D. M. J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, т. 30, стр. 603.
