

Katedra Chemii i Technologii  
Nieorganicznej  
Wydział Technologii i Inżynierii  
Chemicznej  
Politechnika Śląska

BADANIA NAD WYTRĄCZĄ, MIKROGRAMOWYCH ILOŚCI INDIU

PRÓJ-n-BUTYLOFOSFINA

Praca doktorska

Mgr inż. Ewa Mieczkowska

Promotor

Prof.dr h.inż. Tadeusza Pukas

Gliwice, 1971 r.

S. 73

S. 91

546.682:542.61:547.416(043)



R-549

R 31/71



Pracę niniejszą wykonano w Katedrze Chemii  
 i Technologii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej  
 w Gliwicach.

Promotorowi Panu Profesorowi Tadeuszowi Fukasowi  
 składam serdeczne podziękowanie za życiwe rady i cenne  
 wskazówki udzielane mi podczas wykonywania pracy.

Panu Doktorowi Jerzemu Kubali wyrażam podziękowanie  
 za dyskusję nad pracą w czasie jej wykonywania i pisania.

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 1.1. Wstęp             | 1   |
| 1.2. Cel pracy         | 2   |
| 1.3. Zakres pracy      | 3   |
| 1.4. Podział pracy     | 4   |
| 1.5. Wyniki badań      | 5   |
| 1.6. Podsumowanie      | 6   |
| 1.7. Bibliografia      | 7   |
| 1.8. Załączniki        | 8   |
| 1.9. Wykaz skrótów     | 9   |
| 1.10. Wykaz literatury | 10  |
| 1.11. Wykaz tabel      | 11  |
| 1.12. Wykaz rysunków   | 12  |
| 1.13. Wykaz fotografii | 13  |
| 1.14. Wykaz wykresów   | 14  |
| 1.15. Wykaz tabeli     | 15  |
| 1.16. Wykaz rysunków   | 16  |
| 1.17. Wykaz fotografii | 17  |
| 1.18. Wykaz wykresów   | 18  |
| 1.19. Wykaz tabeli     | 19  |
| 1.20. Wykaz rysunków   | 20  |
| 1.21. Wykaz fotografii | 21  |
| 1.22. Wykaz wykresów   | 22  |
| 1.23. Wykaz tabeli     | 23  |
| 1.24. Wykaz rysunków   | 24  |
| 1.25. Wykaz fotografii | 25  |
| 1.26. Wykaz wykresów   | 26  |
| 1.27. Wykaz tabeli     | 27  |
| 1.28. Wykaz rysunków   | 28  |
| 1.29. Wykaz fotografii | 29  |
| 1.30. Wykaz wykresów   | 30  |
| 1.31. Wykaz tabeli     | 31  |
| 1.32. Wykaz rysunków   | 32  |
| 1.33. Wykaz fotografii | 33  |
| 1.34. Wykaz wykresów   | 34  |
| 1.35. Wykaz tabeli     | 35  |
| 1.36. Wykaz rysunków   | 36  |
| 1.37. Wykaz fotografii | 37  |
| 1.38. Wykaz wykresów   | 38  |
| 1.39. Wykaz tabeli     | 39  |
| 1.40. Wykaz rysunków   | 40  |
| 1.41. Wykaz fotografii | 41  |
| 1.42. Wykaz wykresów   | 42  |
| 1.43. Wykaz tabeli     | 43  |
| 1.44. Wykaz rysunków   | 44  |
| 1.45. Wykaz fotografii | 45  |
| 1.46. Wykaz wykresów   | 46  |
| 1.47. Wykaz tabeli     | 47  |
| 1.48. Wykaz rysunków   | 48  |
| 1.49. Wykaz fotografii | 49  |
| 1.50. Wykaz wykresów   | 50  |
| 1.51. Wykaz tabeli     | 51  |
| 1.52. Wykaz rysunków   | 52  |
| 1.53. Wykaz fotografii | 53  |
| 1.54. Wykaz wykresów   | 54  |
| 1.55. Wykaz tabeli     | 55  |
| 1.56. Wykaz rysunków   | 56  |
| 1.57. Wykaz fotografii | 57  |
| 1.58. Wykaz wykresów   | 58  |
| 1.59. Wykaz tabeli     | 59  |
| 1.60. Wykaz rysunków   | 60  |
| 1.61. Wykaz fotografii | 61  |
| 1.62. Wykaz wykresów   | 62  |
| 1.63. Wykaz tabeli     | 63  |
| 1.64. Wykaz rysunków   | 64  |
| 1.65. Wykaz fotografii | 65  |
| 1.66. Wykaz wykresów   | 66  |
| 1.67. Wykaz tabeli     | 67  |
| 1.68. Wykaz rysunków   | 68  |
| 1.69. Wykaz fotografii | 69  |
| 1.70. Wykaz wykresów   | 70  |
| 1.71. Wykaz tabeli     | 71  |
| 1.72. Wykaz rysunków   | 72  |
| 1.73. Wykaz fotografii | 73  |
| 1.74. Wykaz wykresów   | 74  |
| 1.75. Wykaz tabeli     | 75  |
| 1.76. Wykaz rysunków   | 76  |
| 1.77. Wykaz fotografii | 77  |
| 1.78. Wykaz wykresów   | 78  |
| 1.79. Wykaz tabeli     | 79  |
| 1.80. Wykaz rysunków   | 80  |
| 1.81. Wykaz fotografii | 81  |
| 1.82. Wykaz wykresów   | 82  |
| 1.83. Wykaz tabeli     | 83  |
| 1.84. Wykaz rysunków   | 84  |
| 1.85. Wykaz fotografii | 85  |
| 1.86. Wykaz wykresów   | 86  |
| 1.87. Wykaz tabeli     | 87  |
| 1.88. Wykaz rysunków   | 88  |
| 1.89. Wykaz fotografii | 89  |
| 1.90. Wykaz wykresów   | 90  |
| 1.91. Wykaz tabeli     | 91  |
| 1.92. Wykaz rysunków   | 92  |
| 1.93. Wykaz fotografii | 93  |
| 1.94. Wykaz wykresów   | 94  |
| 1.95. Wykaz tabeli     | 95  |
| 1.96. Wykaz rysunków   | 96  |
| 1.97. Wykaz fotografii | 97  |
| 1.98. Wykaz wykresów   | 98  |
| 1.99. Wykaz tabeli     | 99  |
| 1.100. Wykaz rysunków  | 100 |

# Spis treści

|  | str |
|--|-----|
| <b>1. <u>Część ogólna</u></b>  |     |
| 1.1. Cel pracy   | 1   |
| 1.2. Ekstrakcja związków nieorganicznych                             | 3   |
| 1.3. Rodzaje układów ekstrakcyjnych                                  | 6   |
| 1.4. Podstawy teoretyczne procesów ekstrakcji                        | 8   |
| 1.4.1. Stała równowagi ekstrakcji                                    | 8   |
| 1.4.2. Ekstrahent a substancja ekstrahowana                          | 11  |
| 1.4.3. Współczynnik podziału   | 12  |
| 1.4.4. Stała równowagi w układzie elektrolit-nieelektrolit           | 16  |
| 1.4.5. Czynniki charakteryzująca zdolność do ekstrakcji              | 18  |
| 1.4.6. Procesy w fazie organicznej                                   | 20  |
| 1.5. Parametry kinetyczne w ekstrakcji                               | 25  |
| 1.6. Reekstrakcja z fazy organicznej                                 | 26  |
| 1.7. Ekstrakcja kwasów halogenokompleksowych                         | 28  |
| 1.8. Kompleksowe jony indu   | 40  |
| 1.9. Metody ekstrakcji indu  | 44  |
| 1.10. Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)                     | 47  |
| 1.11. Fosfiny trzeciorzędowe i ich właściwości                       | 49  |
| 1.11.1. Właściwości trój-n-butylfosfiny                              | 51  |
| <br>   |     |
| <b>2. <u>Część doświadczalna</u></b>                                 |     |
| 2.1. Odczynniki  | 54  |
| 2.2. Oznaczenie indu   | 56  |
| 2.3. Ekstrakcja kwasu bromowodorowego roztworami trój-n-butylfosfiny | 59  |



|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 2.3.1.  | Wpływ stężenia kwasu bromowodorowego na ekstrakcję indu(III) trój-n-butylofosfiną                        | 59  |
| 2.3.2.  | Wpływ stężenia trój-n-butylofosfiny na ekstrakcję indu(III) z 6 molowych roztworów kwasu bromowodorowego | 62  |
| 2.4.    | Wyznaczenie liczby solwatacyjnej   | 66  |
| 2.5.    | Podział kwasu bromoindowego między 6 molowym HBr a roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie            | 73  |
| 2.6.    | Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II) jako makroskładnika   | 78  |
| 2.7.    | Reekstrakcja wodą fazy organicznej zawierającej ind(III)   | 89  |
| 2.8.    | Reekstrakcja wodą fazy organicznej zawierającej jony indu i cynku  | 93  |
| 2.9.    | Wpływ rozcieńczalnika na ekstrakcję indu(III)  | 101 |
| 2.10.   | Jonizacja w fazie organicznej  | 108 |
| 2.11.   | Kinetyka ekstrakcji kwasu bromoindowego roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie                       | 119 |
| 2.11.1. | Oznaczenie szybkości dyfuzji $HInBr_4$ do 6 molowego roztworu kwasu bromowodorowego                      | 122 |
| 2.11.2. | Oznaczenie rzędu reakcji ekstrakcji  | 124 |
| 2.11.3. | Oznaczenie rzędu ekstrakcji dla kwasu bromoindowego  | 128 |
| 2.11.4. | Oznaczenie rzędu ekstrakcji dla trój-n-butylofosfiny   | 128 |
| 2.11.5. | Wyznaczenie stałych szybkości ekstrakcji $HInBr_4$ roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie            | 129 |
| 2.11.6. | Energia aktywacji ekstrakcji $HInBr_4$ roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie                        | 129 |
| 2.12.   | Badania spektrofotometryczne widm w nadfiolecie  | 138 |
| 3.      | Wnioski  | 142 |
| 4.      | Literatura   | 146 |

СИМЪ СЪ ОГОЛНА



## 1.1. Cel pracy

Wraz z ogromnym rozwojem technologii metali rzadkich i rozproszonych, związanym z zapotrzebowaniem na nie w najnowszych dziedzinach techniki, wzrasta wydatnie ilość prac poświęconych metodom oddzielenia i oznaczania tych pierwiastków. Wobec znacznej ilości specyficznych odczynników metody rozdzielania występujących obok siebie metali posiadają istotne znaczenie. Wśród tych metod uprzywilejowane miejsce zajmuje ekstrakcja, jest bowiem procesem łatwym, prostym, szybkim, który stosuje się zarówno dla śladowych jak i dużych ilości pierwiastków.

Jednym z metali występujących w przyrodzie w dużym rozproszeniu jest ind, zawartość jego w litosferze wynosi  $1 \cdot 10^{-5}$  ‰ wagowych. Ind występuje jako izomorficzna domieszka w minerałach cynku, ołowiu, miedzi, kadzmu, cyny, a także w boksytach zawierających ślazo/l/. Zawartość indu w błonnie cynkowej waha się między ilością śladową, a zawartością dochodzącą do  $1 \cdot 10^3$  g/t, w cylindrytach do  $1 \cdot 10^4$  g/t oraz w rudach ołowionych do 5 g/t.

Celem niniejszej pracy było zbadanie procesu ekstrakcji śladowych ilości indu trój-*n*-butylofosfiną. W literaturze nie znalaziono pracy dotyczącej zastosowania fosfin jako ekstrahentów. Jednak na podstawie ich właściwości kompleksotwórczych w stosunku do halogenków metali można było przypuszczać, że będą one posiadać zdolność ekstrahowania również halogenków indu.

Przeprowadzone ekstrakcje indu/III/ z roztworów kwasu bromowodorowego trój-n-butylofosfiną w benzynie potwierdziły to przypuszczenie.

Badanie fazy organicznej w stanie równowagi miało dostarczyć niezbędnych danych do wyjaśnienia mechanizmu tego procesu.

Ze względu na fakt, że w czasie wzbogacania rudy polisorficznej przeważająca ilość indu w niej zawarta gromadzi się w koncentracie cynkowej/2/, praktyczne znaczenie ma oznaczenie i wydzielenie indu z preparatów cynkowych. Ekstrakcja mikrogramowych ilości indu w obecności cynku jako makroskładnika mogła pozwolić na stwierdzenie możliwości zastosowania trój-n-butylofosfiny do rozdzielania tych metali.

Praca niniejsza jest tematycznie związana z pracami prowadzonymi w Katedrze nad zagadnieniem analizy chemicznej i otrzymywania substancji wysokiej czystości.



## 1.2. Ekstrakcja związków nieorganicznych

Pierwsze ilościowe studia nad ekstrakcją zostały przeprowadzone przez BERTHELOTA i JUNGFLEISCHA/3/, a w postaci ogólnej sformułowane następująco przez HERBSTA/4/:

"substancja rozpuszczona ulega podziałowi pomiędzy dwie nie-mieszające się cieczki w taki sposób, że stosunek stężeń substancji rozpuszczonej w dwóch fazach po osiągnięciu stanu równowagi będzie w danej temperaturze stały pod warunkiem, że będzie ona mieć ten sam ciężar cząsteczkowy w każdej fazie". Sformułowanie to nosi obecnie nazwę prawa podziału.

Pierwszą próbę wyprowadzenia ilościowych zależności między współczynnikami podziału metalu, a parametrami układu podjęli w 1941 r. KOLTHOFF i SAHNDL/5/ badając ditio-niany cynku. Pierwsze teoretyczne ujęcie zagadnienia ekstrakcji kompleksów metali rozpuszczalnikami organicznymi zostało przedstawione przez IRVINGA i WILLIAMSa/6/, COHNICKA i Mc KEYa/7/ oraz FURMANA i in./8/.

Nowy rozdział w historii rozwoju metod ekstrakcji zapoczątkowało zastosowanie wskaźników promieniotwórczych do badania mechanizmu procesów ekstrakcyjnych/9,10/. Z drugiej natomiast strony ekstrakcja umożliwiła rozdzielanie radio-nuklidów różnych pierwiastków chemicznych, oczyszczanie izotopów od domieszek i odgrywa obecnie podstawową rolę w radiochemii oraz technologii materiałów reaktorowych/10-12/.

Opracowanie metod pozwalających na rozdzielanie i osna-

osmie metali przy pomocy odosynników organicznych, poznanie właściwości oraz budowy połączeń kompleksowych zarówno nieorganicznych jak i metaloorganicznych przyczyniło się do szerszego zastosowania ekstrakcji w analizie chemicznej/13-20/. Coraz liczniej pojawiające się prace o charakterze podstawowym obejmujące badania przydatności dla celów ekstrakcji szerokiego wachlarza związków organicznych, badania nad wpływem stałej dielektrycznej i momentu dipolowego związków ekstrahowanych na proces ekstrakcji, badania nad tworzącymi się połączeniami kompleksowymi z kompleksującymi stworzyły podstawę dla szybkiego rozwoju i udoskonalenia metod ekstrakcyjnych.

Wzrost ilości publikowanych prac znalazły odzwierciedlenie w szczególności poglądy obejmujące wszelkie prace z dziedziny ekstrakcji. Przegląd literatury dla związków nieorganicznych opracowywany jest systematycznie przez MORRISONA i FRIEDERA w "Analytical Chemistry"/21-26/. Prace kadłubowe do roku 1953 zostały przedstawione przez KUZNECOWA/27/, a prace z lat 1955-1961 przez BABKO/28/ i ZOLECOWA/29/.

Matematyczne ujęcie teorii ekstrakcji w układzie cięciwa jest tematem monografii ALBERSA/30/.

Bogata literatura dotycząca ekstrakcji daje obraz znaczenia tego procesu zarówno dla preparatyki związków wysokiej czystości jak i dla wyodrębnienia substancji w celach analitycznych.

Proces ekstrakcji odznacza się bardzo korzystnymi cechami, a w szczególności:



- 1) szybkim ustaleniem się równowagi,
- 2) przebiegiem procesu w większości przypadków w temperaturze otoczenia,
- 3) prostotą aparatury,
- 4) niewielkimi stratami ekstrahentów z uwagi na ich małą rozpuszczalność w roztworach wodnych,
- 5) możliwością stosowania w przypadku, gdy mieszaniny nie można rozdzielać innymi metodami (przez krystalizację czy destylację),
- 6) większą selektywnością rozdzielań (nie występują zjawiska towarzyszące innym metodom takie jak adsorpcja, oklusja, współstrącanie i in.),
- 7) możliwością rozdzielania, wykrywania i wydzielenia czystej substancji w jednej operacji,
- 8) możliwością określenia próby czystości substancji przy przyjęciu współczynnika podziału jako kryterium.

Dla osiągnięcia korzystnego efektu wydzielenia i rozdzielania substancji podkreślić należy również znaczenie właściwego doboru ekstrahenta i rozcieńczalnika w procesie ekstrakcji.

### 1.3. Rodzaje układów ekstrakcyjnych

Na podstawie wielkiej ilości materiału doświadczalnego dotyczącego różnych zagadnień związanych z procesem ekstrakcji podejmowano próby usystematyzowania układów ekstrakcyjnych. W zależności od przyjętych kryteriów istnieją różne systemy klasyfikacji:

- 1) Oparte na podziale według typów ekstrahowanych związków/27,31/,
- 2) Rozpatrywany pod kątem wzajemnego oddziaływania rozpuszczalnika organicznego i ekstrahowanej substancji/52/
- 3) Uwzględniający charakter wiązań i strukturę związków tworzących się w fazie organicznej/32/
- 4) Przedstawiający podział według warstwiającej zdolności rozpuszczalnika organicznego do tworzenia kompleksów/33/ oraz szereg innych/17,19,24/.

IRVING/31/ zaproponował podział związków ulegających ekstrakcji do rozpuszczalników organicznych na estery grupy:

- 1) związki kowalentne (halogenki  $HgCl_2$ ,  $AsCl_3$ ,  $GeCl_4$ , dwutlenek siarki,  $OsO_4$  i in.),
- 2) wewnętrzne kompleksy metali z takimi reagentami jak ditison, kupferon, 8-hydroksychinolina, acetyloaceton,
- 3) kwasy mineralne, ich sole i kwasy kompleksowe metali,
- 4) niektóre sole lub pary jonowe przyłączające duże cząsteczki anionów lub kationów (sole miedziowe 2,9-dwumetylo-1,10-fenantroliny lub żelazowe 1,10-fenantroliny w połączeniu z siarczanami o długim łańcuchu



alkilowym i t.p.).

Ponieważ przedstawione w niniejszej pracy wyniki badań dotyczą ekstrakcji kwasu esterobromolindowego z roztworu kwasu bromowodorowego, w rozdziale 1.6. omówiono czynniki mające wpływ na proces ekstrakcji tego typu układów.

#### 1.4. Podstawy teoretyczne procesów ekstrakcji

Teoria ekstrakcji jest ściśle związana z termodynamiką, teorią roztworów, chemią związków koordynacyjnych i teorią wiązań chemicznych. Stopień rozwoju tych dziedzin chemii fizycznej w znacznym stopniu określa tak osiągnięcia teorii ekstrakcji jak i jej słabe strony. W chwili obecnej dla wyjaśnienia chemicznego mechanizmu procesu niezbędny jest eksperyment, a następnie porównanie otrzymanych wyników z przewidywaniami. Duże znaczenie dla wyjaśnienia składu i budowy tworzących się kompleksów mają metody badania ich widm w podczerwieni, nadfiolecie, stosowanie magnetycznego rezonansu jądrowego i kwadrupolowego. W przypadku, gdy znany jest mechanizm procesu można w sposób ilościowy scharakteryzować stałą równowagi ekstrakcji oraz opisać równowagę całego układu. Praktyczne znaczenie z punktu widzenia teorii ekstrakcji przedstawia zagadnienie równowagi elektrolit - nieelektrolit.

##### 1.4.1. Stała równowagi ekstrakcji

W stanie równowagi potencjały chemiczne substancji ulegającej podziałowi muszą być sobie równe w obu fazach

$$\mu_w = \mu_o \quad (1)$$

$\mu_w, \mu_o$  - potencjały chemiczne substancji odpowiednio w fazie wodnej i organicznej



Ponieważ potencjał chemiczny określony jest wzorem

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \quad (2)$$

$\mu^{\circ}$  - potencjał składnika w stanie standardowym

$a$  - aktywność składnika

równanie (1) można przedstawić w postaci

$$\mu_W^{\circ} + RT \ln a_W = \mu_O^{\circ} + RT \ln a_O \quad (3)$$

a po przekształceniu

$$\frac{a_O}{a_W} = \exp(\mu_W^{\circ} - \mu_O^{\circ}) = K \quad (4)$$

$K$  - stała równowagi

W przypadku, gdy dwa rozpuszczalniki nie mieszają się, a obie fazy stanowią roztwory doskonałe, przy stałej temperaturze równanie (4) jest identyczne z równaniem podziału HERNSTADT:

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (5)$$

$K$  - współczynnik podziału

$c_1, c_2$  - stężenia składnika ulegającego podziałowi odpowiednio w fazach 1 i 2 w stanie równowagi

Jeżeli potencjał w stanie standardowym jest jednakowy w obu fazach ( $\mu_W^{\circ} = \mu_O^{\circ}$ ) to  $K = 1$  i warunkiem równowagi jest równość aktywności. Warunek taki można wykorzystać przy badaniu równowag nieelektrolitów przyjmując jako stan standardowy czystą substancję/34/. Dla nieelektrolitów aktywność można przedstawić

w postaci iloczynu stężenia i współczynnika aktywności

$$a = N \cdot f \quad (6)$$

który w stanie standardowym równa się jedności.

$N$  - stężenie składnika wyrażone jako ułamek molowy

$f$  - współczynnik aktywności

Dla czystej substancji  $N = 1$  i  $f = 1$ . W tych warunkach  $f$  określa się jako absolutny współczynnik aktywności. Jego odchylenie od jedności charakteryzuje odchylenie roztworu od stanu roztworu doskonałego, przy czym gdy

$f > 1$  niedoskonałość dodatnia

$f < 1$  niedoskonałość ujemna

Jako stan standardowy dla elektrolitów przyjmuje się zwykle stan roztworu nieskończenie rozcieńczonego, w którym stężeniowy współczynnik aktywności  $f^{\circ} = 1$  przy  $N \rightarrow 0$ . Odchylenie  $f^{\circ}$  od jedności określa odstępstwo od stanu nieskończenie rozcieńczenia i dla

$f^{\circ} > 1$  niedoskonałość ujemna

$f^{\circ} < 1$  niedoskonałość dodatnia

Wielkość potencjału chemicznego nie zależy od sposobu wyrażenia aktywności;

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln Nf = \mu^{\circ} + RT \ln Nf^{\circ} \quad (7)$$

$\mu^{\circ}$  - potencjał substancji w stanie nieskończonego rozcieńczenia,

lub 
$$RT \ln \frac{f}{f^{\circ}} = \mu^{\circ} - \mu = \text{const.} \quad (8)$$



W związku z tym między  $f$  i  $f^*$ , a także między  $\mu^0$  i  $\mu^*$  istnieje prosty związek

$$f = f(0) f^* \quad (9)$$

$$\text{oraz} \quad \mu^* - \mu^0 = RT \ln f(0) \quad (10)$$

$f(0)$  - wartość  $f$  przy nieskończonym rozcieńczeniu  
( $H = 0$ )

$\mu^0 - \mu^*$  - swobodna energia rozpuszczenia

Dla elektrolitów wielkości  $f$  są z reguły nieznane i przeważnie stosuje się stężeniowe współczynniki aktywności  $f^*$ .

#### 1.4.2. Ekstrahent a substancja ekstrahowana

Konkretny kształt izotermy ekstrakcji w sposób istotny zależy od charakteru dysocjacji substancji ekstrahowanej w każdej fazie oraz od charakteru wzajemnego oddziaływania z ekstrahentem. Oddziaływanie to może zachodzić według:

- 1) mechanizmu fizycznego (wzajemne oddziaływanie siłami van der Waalsa np. podczas ekstrakcji nieelektrolitów)
- 2) mechanizmu solwatacji - cząsteczka substancji ekstrahowanej tworzy solwaty z jedną lub kilkoma cząsteczkami ekstrahenta (oddziaływanie akceptorowo-donorowe). Mechanizm ten jest charakterystyczny dla ekstrakcji jonów metali i kwasów obojętnymi związkami organicznymi np. eterami, związkami fosforo-organicznymi.

- 3) mechanizmu wymiennego, typowego dla ekstrakcji kwasami organicznymi i aminami. W procesie tym ma miejsce wzajemna wymiana kationów (jon metalu następuje wodór kwasowy) lub anionów.
- 4) mechanizmu mieszanego (kationowymienno-solvatacyjnego), który jest charakterystyczny dla ekstrakcji kwasami fosforoorganicznymi.

Przy mechanizmie solwatacyjnym i wymiennym następuje przebudowa sfery koordynacyjnej jonu ekstrahowanego. Mechanizm wymienny odznacza się wzrostem wzajemnego elektrostatycznego oddziaływania, a także tym, że ligandem jest nie cała cząsteczka tylko jej część.

Rzeczony procesy przeprowadzone poniżej dotyczyć będą najlepiej zbadanego procesu ekstrakcji, a mianowicie ekstrakcji związkami obojętnymi.

#### 1.4.3. Współczynnik podziału

Przy rozpatrywaniu procesów ekstrakcyjnych pod pojęciem współczynnika podziału (oznaczanego symbolem  $D$ ) określa się stosunek stężeń substancji w fazie organicznej i wodnej niezależnie od postaci w jakich występuje w poszczególnych fazach.

I. Jeżeli substancja ekstrahowana jest w obydwu fazach nieelektrolitem, to przy zachowaniu warunków równowagi (4) i (9) oraz przy założeniach  $a_o = c_o \cdot f_o$ ,  $a_w = c_w \cdot f_w$  współczynnik podziału można przedstawić w postaci



$$D = \frac{c_o}{c_w} = \frac{f_w}{f_o} = K_H \frac{f_w^2}{f_o^2} \quad (11)$$

$c_o$  i  $c_w$  - stężenie substancji ekstrahowanej odpowiednio w fazie organicznej i wodnej

Termodynamiczną stałą równowagi  $K_H$  można przedstawić równaniem

$$K_H = \frac{f(o)_w}{f(o)_o} \quad (12)$$

Stała równowagi ekstrakcji nieelektrolitów wyrażona jest w tym równaniu przez współczynnik aktywności przy zerowym stężeniu substancji. Zależność stałej równowagi od stężenia określa się przez zmiany stężeniowych współczynników aktywności  $f^*$  w obydwu fazach. Równowagi układów nieelektrolitów są interesujące z tego powodu, że mogą być obliczone teoretycznie w przypadkach istnienia roztworów prawidłowych w obydwu fazach [55]. Przy dostatecznie niskich stężeniach składnika zostaje zachowana stałość współczynnika podziału lim  $D_H \rightarrow 0 = K_H = \text{const.}$  Właściwość ta jest również charakterystyczna dla równowag elektrolitów (dysocjacja w obydwu fazach) w przypadku nieobecności substancji wywołujących.

Z prawa działania mas otrzymuje się wtedy zależność

$$\left(M^{2+}\right)_o \cdot \left(A^{-}\right)_o = K_e \left(M^{2+}\right)_w \cdot \left(A^{-}\right)_w \quad (13)$$

$K_e$  - termodynamiczna stała równowagi w układzie elektrolit - elektrolit.

II. Najczęściej spotykanym typem równowagi jest układ elektrolit w fazie wodnej -- nieelektrolit w fazie organicznej. W tym układzie w procesie ekstrakcji tworzą się solwatowane i uwodnione kompleksy. Jeżeli reakcję ekstrakcji przedstawić się równaniem



to z prawa działania mas

$$K = \frac{(MA_n \cdot qS \cdot hH_2O)}{(M^{n+}) (A^{-})^n (S)^q (H_2O)^h} \quad (15)$$

K -- termodynamiczna stała równowagi ekstrakcji

$(M^{n+})$  -- aktywność kationu

$(A^{-})$  -- aktywność anionu

$(S)$  -- aktywność wolnego ekstrahenta

q -- liczba solwatacji

h -- liczba hydratacji

Po uwzględnieniu równania (15) współczynnik podziału można wyrazić w postaci

$$D = K \cdot A^n \cdot f_{\pm}^{n+1} \cdot \frac{c_{H_2O}^h}{c} \cdot S^q \cdot \frac{f_{\pm}^q}{f_c} \quad (16)$$

$$K = \frac{f_{\pm}^{\nu}(0)}{f(0)_0} \quad (17)$$

$\nu = n + 1$  -- ilość jonów powstałych z dysocjacji częściłeczki substancji ekstrahowanej

$f_{\pm}$  -- średni współczynnik aktywności jonów

$f_S$  i  $f_c$  -- współczynniki aktywności ekstrahenta i solwatu



$a_{H_2O}$  - aktywność wody w fazie wodnej

$S$  - stężenie wolnego ekstrahenta =  $S_0 - q c_0$ ,  $S_0$  - początkowe stężenie ekstrahenta

Jeżeli faza wodna nie zawiera substancji wysalających, to stężenie anionu  $A = n \cdot c_w$ . W miarę zmniejszania się stężenia  $c_w$  współczynnik podziału dąży do zera zgodnie z zależnością  $D \sim c_w^n$ , uwarunkowaną dysocjacją w fazie wodnej. W tym przypadku następuje znaczne obniżenie ekstrakcji wielowartościowych jonów (a przybiera większe wartości).

Po wprowadzeniu do układu substancji wysalających wartość współczynnika podziału wzrasta, ponieważ

$$A = n c_w + S(wys) c_w(wys) \quad (18)$$

$S(wys)$  - ilość anionów substancji wysalającej

$c_w(wys)$  - stężenie substancji wysalającej w fazie wodnej

Izoterma ekstrakcji w układzie elektrolit-nielektrolit, nie zawierającym substancji wysalających ( $D \approx K \cdot c_w^n$ ) składa się przeważnie z trzech odcinków: początkowego w kształcie paraboli, środkowego zależnego od współczynników aktywności związków w fazie wodnej i organicznej, oraz ostatniego odcinka, który odpowiada stanowi nasycenia ekstrahenta, czyli wyczerpania się jego zdolności ekstrakcyjnych. Duży wpływ na kształt izotermy mają wartości stałych równowagi; przy wyższych wartościach początkowy odcinek krzywej ulega skróceniu, a przy niskich może nie występować odcinek nasycenia.

## 2.4.4. Stała równowagi w układzie elektrolit-nieelektrolit

Termodynamiczne stałe równowagi można, jak widać z równań (9), (12) i (15), wyrazić przez współczynniki aktywności przy nieskończonej wielkiej rozcieńczeniu albo korzystając z równania (10) - przez swobodne energie rozpuszczenia substancji w obydwu fazach

$$RT \ln(K) = (\mu^0 - \mu'_0) - (\mu^0 - \mu'_W) = \mu'_W - \mu'_0 \quad (19)$$

Równanie (19) uwzględniając wpływ potencjału każdej z faz na wielkość  $K$  jest punktem wyjścia dla teoretycznego obliczenia stałych równowagi.

W układzie elektrolit-nieelektrolit zgodnie z równaniem (16) procesy zachodzące w fazie wodnej (wysalanie, tworzenie kompleksów) opisuje się wielkością  $A^n f_{\pm}^{n+1}$ , a procesy w fazie organicznej wyrażeniem  $S^q$ , które obrazuje wpływ rozcieńczenia na solwatację. Iloraz współczynników  $f_S^q / f'_0 = d$  charakteryzuje wpływ właściwości rozcieńczeniowych oraz wzajemne oddziaływanie ekstrahenta i solwatu w fazie organicznej. Ważnym czynnikiem, który należy uwzględnić przy rozpatrywaniu równowagi w tym układzie jest istnienie wiązania chemicznego między ekstrahentem a substancją ekstrahowaną, umożliwiające przeswycięzenie sił wiążących jony w fazie wodnej. W przypadku, gdy nie tworzy się tego rodzaju wiązanie ekstrakcja zachodzi w bardzo małym stopniu. Ponieważ wartości  $f_{\pm}(0)_W$  dla elektrolitów są bardzo niskie, a dla nieelektrolitów  $f(0)_O > 1$ , zatem  $K = f_{\pm}(0)_W / f(0)_O \ll 1$ .



W większości układów ekstrakcyjnych, które mogą mieć praktyczne znaczenie, wiązanie chemiczne powinno być słabe (potencjał termodynamiczny reakcji  $\Delta G^0 < 10$  kcal/mol). Przy większych wartościach  $\Delta G^0$  może zachodzić proces reekstrakcji.

Współczynnik aktywności dla nieskończenie wielkiego rozcieńczenia, przy uwzględnieniu wzajemnego oddziaływania między ekstrahentem i substancją ekstrahowaną za pomocą wiązań chemicznych i sił van der Waalsa, można przedstawić równaniem

$$f(0) = f(0)_{vdW} f(0)_{chem} \quad (20)$$

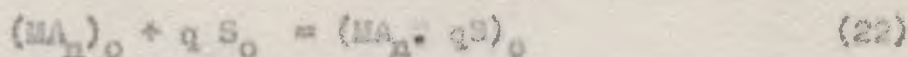
$f(0)_{vdW}$  - współczynnik aktywności uwzględniający siły van der Waalsa

$f(0)_{chem}$  - współczynnik aktywności uwzględniający wiązanie chemiczne

Jeżeli stężenie substancji wyrazi się w molach/1000cm<sup>3</sup> współczynnik  $f(0)_{chem}$  można przedstawić w postaci/36/

$$f(0)_{chem} = \frac{1}{(1 + K_c) \cdot S^q} \quad (21)$$

$K_c$  - stała solwatacji w fazie organicznej t.j. stała równowagi reakcji:



a stałą równowagi ekstrakcji K

$$K = \frac{(1 + K_c) f_{\pm}^{\pm}(0)_w}{f(0)_{vdW,o}} \quad (23)$$

Interpretacja wpływu właściwości substancji ekstrahowanej na ekstrakcję jest sprawą trudną, ponieważ wartości  $f_{\pm}(0)$  w większości przypadków są nieznane, a zatem nie można określić wpływu faz na wielkość stałej równowagi. Badanie ekstrakcji tej samej substancji różnymi połączeniami organicznymi przy niezmiennych parametrach fazy wodnej pozwala na badanie zmian wielkości ekstrakcji w zależności od zmiany wzajemnego oddziaływania substancji z ekstrahentem.

#### 1.4.5. Czynniki charakteryzujące zdolność do ekstrakcji

Ważnym, ale nie dość dokładnie zbadanym problemem jest zależność zdolności do ekstrakcji od indywidualnych właściwości ekstrahowanego pierwiastka. W granicach grupy układu Mendelejewa przy jednakowym stanie walencyjnym pierwiastków stałe równowagi ekstrakcji zmieniają się w stosunkowo niewielkim stopniu. I tak dla pierwiastków pierwszej grupy: litu, sodu, potasu, rubidu i cesu skrajne wartości tych stałych różnią się o niecały rząd wielkości/37/.

W okresach zdolność pierwiastków do ekstrakcji zmienia się znacznie bardziej, różnice między stałymi równowagi ekstrakcji sięgają 6-7 rzędów wielkości. Zależność współczynnika podziału szeregu pierwiastków ekstrahowanych z 4 M kwasu solnego 100 %-owym fosforanem trój-n-butylu od ich liczby atomowej charakteryzuje się wyraźną okresowością/38/. Graficzny obraz tej zależności posiada maksimum



dla chloru, wanadu, chromu, selenu, a minima dla metali alkalicznych i metali ziem alkalicznych. Ponieważ podobnie przedstawia się zależność normalnych potencjałów elektrodowych  $E^0$  w fazie wodnej od liczby atomowej pierwiastków, istnieje możliwość wykorzystania tej zależności dla przybliżonego przewidywania zmian zdolności ekstrakcyjnej pierwiastków. Próby wyjaśnienia przyczyny tych zmian przedstawia w swych pracach ROZER/59,40/.

Zdolność ekstrahenta do ekstrakcji określają jego elektrodeponerowe właściwości związane z nadmierną gęstością elektronową na aktywnym atomie (lub atomach) grupy funkcyjnej/41,42/. Ponieważ obliczanie przy pomocy mechaniki kwantowej ładunków w skłóconych cząsteczkach jest sprawą trudną, obecnie przewidywanie zdolności ekstrakcyjnej rozumiane jako możliwość tworzenia połączeń opiera się na wykorzystaniu takich danych jak elektroujemność grup podstawników/43/, stałych HANNETTA-TAPPA/41/ i KABACZNIKA/45/, częstotliwość w podczerwieni/46,77/ i innych. BURGER w swojej pracy opisał przy pomocy współczynników podziału zdolność ekstrakcyjną obojętnych związków fosfororganicznych/46/. Dokładniej scharakteryzować ją można przez zestawienie stałych ekstrakcji z indywidualnymi cechami ekstrahenta/41/, do tego jednak jest konieczne uprzednie poznanie mechanizmu ekstrakcji, a także dobranie rozpuszczalnika, w którym dół zmienia się w jak najmniejszym stopniu.

Współczynniki podziału mogą stosunkowo dokładnie określać zdolność ekstrakcyjną w przypadku, gdy stężenie

wolnego ekstrahenta przy stałej strukturze układu pozosta-  
nie niezmiennie, czyli nie będzie dochodziła ekstrakcja makro-  
składników fazy wodnej, a wydzielana sub-  
stancja obecna będzie w mikroilościach/47/.

#### 1.4.6. Procesy w fazie organicznej

Dla prowadzonych poniżej rozważań zakłada się, że  
przenikliwość dielektryczna fazy organicznej jest mała  
i dysocjacja ekstrahowanych związków nie ma praktycznego  
znaczenia.

##### I. Wpływ rozcieńczenia

Tworzenie się solwatów prowadzi do stopniowej za-  
leżności współczynnika podziału od stężenia ekstrahenta  
 $D \sim S^q$ . Z propozycji tej wynika, że rozcieńczenia można  
wykorzystać do kształtowania wielkości współczynnika  
podziału, a w badaniach - do wyznaczania liczby solwa-  
tacyjnej  $q$ .

Przy równoczesnym podziale kilku substancji mnoż-  
nik  $A$  z równania/16/ opisuje wzajemne wysalanie

$A^n = (\sum_{i=1}^n c_{w,i})^n$ , a mnożnik  $S^q = (S_0 - \sum_{i=1}^n c_{o,i})^q$   
wzajemne wypieranie substancji z fazy organicznej.

W procesie ekstrakcji mikroilości pierwiastków ze śro-  
dowiska kwasu azotowego fosforanem trój-n-butylu te  
czynniki powodują występowanie maksimum na krzywych  
przedstawiających  $D$  jako funkcję  $c_{w,HNO_3}$ /47/.



## II. Wpływ rozcieńczalników

Przedstawiony powyżej efekt rozcieńczenia nie zależy od indywidualnych właściwości rozcieńczalników, zależy od nich natomiast w sposób istotny charakter niedoskonałości fazy organicznej, wielkość czynnika  $d_{11} = f_0^0 / f_0^1$  a tym samym wielkość współczynnika podziału. W celu badania wpływu rozcieńczalnika na ekstrakcję konieczne jest określenie parametrów charakteryzujących  $d_{11}$ . Współczynniki aktywności w wieloskładnikowych układach wchodzące w skład wyrażenia  $d_{11}$  można za pomocą fenomenologicznej teorii roztworów odnieść do odpowiednich układów binarnych/35,47/, których badanie pozwoli na fizykochemiczną interpretację właściwości układów wieloskładnikowych.

Na podstawie badania układu rozcieńczalnik - fosforan trój-n-butylu - azotan uranylu przedstawiono ogólne wnioski odnośnie wpływu rozcieńczalników na ekstrakcję/49/. Stwierdzono, że binarne układy z nasycenymi węglowodorami charakteryzują się dodatnią niedoskonałością, a układy z czterochlorkiem węgla, benzosem i chloroformem - ujemną. Współczynniki aktywności w binarnych układach rozcieńczalnik - fosforan trój-n-butylu oraz rozcieńczalnik - solwat azotanu uranylu można opisać równaniami z dwiema stałymi. I tak dla rozcieńczalnika i fosforanu trój-n-butylu

$$\ln f_1 = x_2^2 (b_{12} - 2 x_1 \Delta_{12}) \quad (24)$$

gdzie

$$\Delta_{12} = b_{12}^{12} - b_{21}^{12} \frac{V_1}{V_2}$$

1 - rozcieńczalnik

2 - ekstrahent

x - ułamek molowy

$b_{12}$  i  $b_{21}$  - stałe wzajemnego oddziaływania składników 1 i 2

$\Delta$  - parametr niedoskonałości (przy  $\Delta = 0$  roztwór jest doskonały)

V - objętość mola

Zgodnie z tymi równaniami dil zależy od indywidualnych właściwości rozcieńczalnika i substancji ekstrahowanej oraz od stężenia kwasu/50/.

Dla procesów ekstrakcji mikroilości metali ( $c_{0,3} \rightarrow 0$ ) bardzo rozcieńczonymi ekstrahentami ( $c_{0,2} \rightarrow 0$ ) wyrażenie na dil w smaczonym stopniu upraszcza się. Jeżeli dla solwatu i fosforanu trój-n-butylu przyjmiemy się jako stan standardowy czystą substancję, to

$$\text{dil}^I(0) = \frac{f_2^2(1,0,0)}{f_3(1,0,0)} \quad (26)$$

$$1 \quad \log \text{dil}^I(0) = 2 b_{21} - b_{31} \quad (27)$$

3 - solwat

Jak widać z równania (27) odchylenie od roztworu doskonałego uwarunkowane jest różnicą między dwoma podstawowymi wzajemnymi oddziaływaniami: rozcieńczalnik - ekstrahent ( $b_{21}$ ) i rozcieńczalnik - solwat ( $b_{31}$ ).

Dla scharakteryzowania niedoskonałości fazy organicznej (odchylenie od krzywej wykreślonej na podstawie równania prawa granicznego DEBYEA i HUKELA w punkcie odpowiadającym hipotetycznej wielkości D w czystym, bez-



wodnym ekstrahencie) w układzie rozcieńczeniowy - ekstrahent - solwat należy przyjąć jako stan standardowy solwatu, jego nieskończenie rozcieńczony roztwór w bezwodnym ekstrahencie. Przy tym założeniu -

$$\log d_{11}^{II} (0) = 2 b_{21} - b_{31} + b_{32} \quad (28)$$

A zatem powyższe równanie uwzględnia również wzajemne oddziaływanie solwat - ekstrahent ( $b_{32}$ ).

Do zasadniczych czynników powodujących niedoskonałość roztworu można zaliczyć:

1. wzrost entropii z powodu zmieszania cząsteczek różnych rozmiarów (powoduje niedoskonałość ujemną); efekt cieplny nie występuje,
2. oddziaływanie sił van der Waalsa (powoduje niedoskonałość dodatnią); efekt cieplny dodatni,
3. wzajemne chemiczne oddziaływanie (wiązanie wodorowe, oddziaływanie akceptorowo-donorowe i t.p.) między niejednakowymi cząsteczkami (powoduje niedoskonałość ujemną); efekt cieplny ujemny.

W przypadku, gdy energia wzajemnego oddziaływania cząsteczek ekstrahenta i rozcieńczalnika  $U_{12}$  jest duża w układzie występują efekty chemiczne prowadzące do ujemnej niedoskonałości. Wartość  $d_{11}$  i wielkość ekstrakcji zmniejszają się przy wiązaniu ekstrahenta, a zwiększają się przy wiązaniu solwatu.

Dla procesów, w których solwatacja ekstrahenta nie powoduje wiązania jego centrów aktywnych nie obserwuje

się obniżenia ekstrakcji, jak np. przy solwatacji kationów soli amin.

Effekt steryczny (ad 1.) i siły van der Waalsa nie powodują istotnych zmian wartości  $d_{11}$ , natomiast może mieć wpływ na nie chemiczne oddziaływanie rozcieńczalnika z ekstrahentem i solwatem. Ponieważ ekstrahent posiada niezwiązane centra aktywne, w przeciwieństwie do solwatu, istnieje prawdopodobieństwo znacznie silniejszego oddziaływania rozcieńczalnika z ekstrahentem, które ma wpływ na zmniejszenie wielkości ekstrakcji. Proces ten zaobserwowano w przypadku rozcieńczania fosforanu trój-n-butylu chloroformem, a amin alkoholami.



### 1.5. Parametry kinetyczne w ekstrakcji

Ilościowy opis procesów ekstrakcji opiera się na założeniu, że układ ekstrakcyjny znajduje się w stanie równowagi, w którym szybkość przechodzenia substancji przez granicę obu faz równa się zero. Szybkość osiągnięcia równowagi zależy od:

1. szybkości reakcji tworzenia się postaci ulegającej ekstrakcji,
2. szybkości przechodzenia tej postaci przez granicę faz.

Kompleksy jonów metali w większości układów jonowo-koordynacyjnych tworzą się z dużymi szybkościami i w sposób odwracalny (np.  $\text{InBr}_4^-$ ), natomiast solwowanie tych postaci przebiega znacznie wolniej. Szybkość tworzenia się solwowanego kompleksu jest funkcją stężenia jonu metalu i czynnika solwującego oraz temperatury (wpływ ciśnienia można pominąć, gdyż procesy ekstrakcji przeprowadza się w zasadzie pod ciśnieniem atmosferycznym). Szybkość tworzenia się kompleksu może także zależą od obecności innych soli w fazie wodnej/197/ i od rodzaju rozpuszczalnika fazy organicznej/8/.

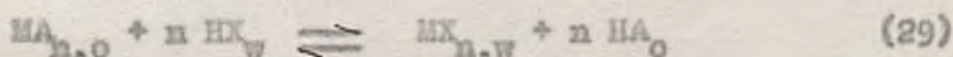
Przechodzenie kompleksu przez granicę faz poprzedzone jest dyfuzją przez warstwę wodną. Szybkość dyfuzji zależy od wielkości i postaci kompleksu, od lepkości warstwy wodnej oraz od temperatury.

### 1.6. Reekstrakcja z fazy organicznej

Zastosowanie ekstrakcji jako metody rozdzielania pierwiastków wymaga często ponownego przeprowadzenia substancji z fazy organicznej do wodnej. Proces ten zwany procesem reekstrakcji polega na rozłożeniu kompleksu jon metalu - ekstrahent. Nastąpić to może wówczas, gdy stworzy się warunki umożliwiające przesunięcie równowagi ekstrakcji w lewo t.j. w kierunku powstawania wyjściowych składników. W zależności od rodzaju użytego ekstrahenta mechanizm tego procesu polegać będzie

- na wymianie jonu metalu w fazie organicznej na jon z roztworu wodnego (dla ekstrahentów jonowych),
- na wynyciu jonu metalu drogą rozłożenia solwatu bez dodatkowych reakcji w fazie organicznej (dla ekstrahentów niejonowych)/51/.

Równowagę procesu reekstrakcji dla ekstrahentów kationowymienialnych można przedstawić równaniem



a dla ekstrahentów obojętnych



Wyniki reekstrakcji można matematycznie wyrazić współczynnikiem reekstrakcji

$$R_G = \frac{c_W}{c_O} \quad (31)$$



$c_w$  - stężenie substancji w fazie wodnej

$c_o$  - stężenie substancji w fazie organicznej

i procentem reekstrakcji ( $\% R_e$ ).

### 1.7. Ekstrakcja kwasów halogenokompleksowych

Ekstrakcja soli metali z kwasów mineralnych ekstrahentami organicznymi była tematem bardzo wielu prac. Badanie procesów ekstrakcji ułatwiło zastosowanie wskaźników promieniotwórczych, ujawniając równocześnie ich skomplikowany mechanizm.

Przeprowadzone badania układów chlorkowych, bromkowych, jodkowych i fluorkowych/14,15/ wykazały, że halogenki  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ ,  $\text{Po}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  w mniejszym lub większym stopniu ekstrahują się w postaci kwasów kompleksowych typu  $\text{H}_n\text{M}\text{L}_n$  ekstrahentami o charakterze zasadowym.

Zależność procentu ekstrakcji chlorków, bromków, jodków i fluorków metali od stężenia kwasów halogenowych przedstawiona w postaci graficznej/14,8/ nie jest serią krzywych równoległych, jak w przypadku ekstrakcji połączeń wewnątrzkompleksowych różnych pierwiastków o tej samej wartościowości. Na taki przebieg ekstrakcji układów chelatowych wpływa szereg czynników, a jednym z nich jest tworzenie się w znacznym stopniu kompleksu typu  $\text{ML}_2$  w fazie wodnej (1 jest ilością ligandów związanych z kationem w określonych warunkach pH i stężenia ligandu). Równanie określające zależność współczynnika podziału od pH i stężenia wolnego ligandu może być stosowane dla szeregu procesów ekstrakcyjnych tego typu.



Natomiast stopień tworzenia się kompleksu  $H_n M_m L_l$  w fazie wodnej oraz współczynniki  $n$ ,  $m$ ,  $l$  są charakterystycznymi właściwościami, różnymi dla różnych pierwiastków w tych samych warunkach stężenia  $M$ ,  $L$  i  $H$ . Z tych właśnie powodów nie udało się dotychczas wyprowadzić ogólnego równania, przedstawiającego zależność współczynnika podziału od wartości  $n$ ,  $m$ ,  $l$  nawet dla kationów o tej samej wartościowości.

W procesie ekstrakcji kwasów kompleksowych różnych pierwiastków należy również uwzględniać równowagę w fazie organicznej w przypadku, gdy rozpuszczalniki są na tyle polarne, że mogą spowodować rozpad par jonowych.

Z rozważań tych wynika, że przy badaniu danego procesu ekstrakcji układów halogenkowych należy opierać się na doświadczalnych przybliżeniach, stosując do obliczania współczynnika podziału tylko ogólne równanie

$$D = \frac{\text{całkowite stężenie pierwiastka w fazie organ.}}{\text{całkowite stężenie pierwiastka w fazie wodnej}} \quad (32)$$

Przykładem niedoskonałego układu ekstrakcyjnego typu  $H_n M_m L_l$  - rozpuszczalnik organiczny, może być badany od ponad 30 lat podział jonu żelazowego między wodny roztwór kwasu solnego i eter dwuetylowy/53,54,55/. Wyjaśnienie tego procesu udało się tylko częściowo, ponieważ układ wykazuje odstępstwa od prawa NERNSTa. Współczynnik podziału jonu żelaza ekstrahowanego do eteru w postaci  $FeCl_3$  lub  $HFeCl_4$  zależy od stosunku

$$\frac{[H_n M_m L_l (H_2O)_h S_q]_o}{[H_n M_m L_l (H_2O)_h S_q]_w} \quad (33)$$

$H_n M_m L_l (H_2O)_h S_q$  - najbardziej ogólna postać uwodnionego i solwatowanego kompleksu

i stopnia tworzenia postaci ulegających podziałowi.

Przy niskich kwasowościach (i tym samym niskich stężeniach wolnego ligandu) stopień tworzenia się  $HFeCl_4$  oraz jego współczynnik podziału jest bardzo mały. W 4-5 M roztworze HCl stopień tworzenia się kompleksu znacznie wzrasta, a współczynnik podziału przybiera dość duże wartości dla wysokiego procentu ekstrakcji. Dla roztworów kwasu solnego o stężeniach od 0-5 M zmiany zdolności mieszania się z eterem dwuetylowym są stosunkowo niewielkie i cały proces można traktować w przybliżeniu jako ekstrakcję doskonałą. Zwiększenie stężenia kwasu solnego do 7 i więcej molowego powinno spowodować wzrost stopnia tworzenia się  $HFeCl_4$  (nie stwierdzono istnienia wyższych kompleksów jonów żelaza z jonami  $Cl^-$ ) i tym samym wzrost ekstrakcji. W tych warunkach jednak następuje zwiększenie wzajemnego mieszania się faz i zmniejszenia się wartości współczynnika podziału. Spadek jego wartości może być spowodowany dwoma czynnikami:

1. po przekroczeniu pewnej granicy stężenia wolnego ligandu może następować zmniejszenie się stopnia tworzenia kompleksu (ma to miejsce w procesie ekstrakcji  $HgJ_2$  benzenem w obecności jonów jodkowych/56/),



2. w składzie fazy organicznej mogą występować smiany będące funkcją budowy rozpuszczalnika, w dużym stopniu niezależne od substancji ekstrahowanej.

Dla chlorków  $Fe^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$  maksimum ekstrakcji z roztworów kwasu solnego do eteru dwuetylowego występuje przy około 7 M stężeniu  $HCl$ , dla bromków  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Tl^{+}$  przy około 4,5 M stężeniu  $HBr$ , natomiast dla jodków  $Tl^{3+}$ ,  $Tl^{+}$  i  $In^{3+}$  przy około 2 M stężeniu  $HJ/19/$ .

Wykres zależności współczynnika podziału od stężenia kwasu solnego dla ekstrakcji  $HFeCl_4$  eterem dwuizopropylowym przechodzi przez maksimum przy około 8 M stężeniu  $HCl$ , a dla ekstrakcji eterem 2,2-dwuchloroetylowym nie posiada maksimum.

Przedstawiony powyżej przebieg ekstrakcji  $HFeCl_4$  w zależności od użytego ekstrahenta można tłumaczyć w następujący sposób. W przypadku ekstrakcji eterem dwuetylowym ze wzrostem stężenia  $HCl$  coraz więcej eteru przechodzi do fazy wodnej i solwatuje jony  $H^{+}$ , zmniejszając tym samym swoją zdolność do ekstrakcji  $HFeCl_4$ . Przy stężonych roztworach kwasu solnego tak duża ilość eteru dwuetylowego przechodzi do fazy wodnej, że następuje znaczna zmiana objętości faz, a stężenie wodnego roztworu  $HCl$  zmniejsza się przez rozcieńczenie. Eter dwuizopropylowy w mniejszym stopniu rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasu solnego, mniejsze są wówczas zmiany objętości faz i maksimum współczynnika podziału kwasu kompleksowego żelaza występuje przy wyższym stężeniu  $HCl$ . Zastosowanie jako ekstrahentów eterów o jeszcze mniejszej rozpuszczalności

w stężonym kwasie solnym, takich jak dwubutyłowy i 2,2'-dwuchloroetyłowy umożliwia zachowanie stałej objętości warstwy kwasowej i nie powoduje występowania maksimów współczynnika podziału ekstrahowanych kompleksów.

Badania procesów ekstrakcji z roztworów HBr i HJ wykazały ich podobieństwo do ekstrakcji z roztworów kwasu solnego z tą różnicą, że występują odpowiednio większe zmiany objętości fas/57/.

Sole żelazowe ekstrahują się do fazy organicznej w postaci zhydratowanego kompleksu, zawierającego 4 do 5 cząsteczek wody/58/.

Badania spektrofotometryczne fazy organicznej po ekstrakcji i roztworów kwasu solnego (o wyższych stężeniach HCl) zawierających jony żelazowe/54,59/ wykazały, że w obu fazach istnieje ten sam składnik, a szczegółowe studia FRIEDMANA/60/ udowodniły obecność w nich anionu kompleksowego  $FeCl_4^{--}$ . Nie stwierdzono wpływu ekstrahenta na uzyskane widma absorpcyjne, co pozwala sądzić, że nie jest on bezpośrednio związany z żelazem. Jednakowe widma otrzymywane niezależnie od rodzaju kationu zasocjowanego z jonem kompleksowym sugerują brak wiązania chemicznego między protonem i anionem w fazie organicznej. Stanowi to dowód, że kwas czterochlorożelazowy jest kwasem mocnym, całkowicie sjonizowanym w rozpuszczalniku organicznym, chociaż niekoniecznie całkowicie zdysocjowanym.

Badania przewodnictwa elektrycznego ekstraktu eterowego wykazały, że  $HFeCl_4$  jest mocniejszym kwasem od kwasu



solnego/61/. Podobne rezultaty otrzymane dla soli  $\text{NH}_4\text{GaCl}_4$ /62/ i kwasu  $\text{HInBr}_4$ /63/, co wskazuje, że moc kompleksowych kwasów metali może być porównywana z mocą kwasu nadchlorowego.

Brak pierwszej warstwy hydratacyjnej anionów kompleksowych metali w roztworach wodnych jest istotnym czynnikiem wpływającym na stosunkowo wysoki procent ich ekstrakcji (wyjątek stanowi chlorek indowy, który ekstrahuje się w bardzo małym stopniu). Warstwa hydratacyjna nie tworzy się ponieważ jon metalu otoczony jest jonami halogenków, a te słabo oddziałują na otaczające cząsteczki wody.

Wytworzenie drugiej (elektrostatycznej) warstwy solwatacyjnej możliwe jest w środowisku rozpuszczalnika o wysokiej stałej dielektrycznej, takiego jak woda, a ponadto zależy od wielkości ładunku jonu kompleksowego. W roztworach zawierających jednoczesne jony kompleksowe solwatacja jest bardzo mała w porównaniu z solwatacją jonów kompleksowych o wyższym ładunku. Tym właśnie można tłumaczyć większą zdolność do ekstrakcji anionów kompleksowych metali typu  $\text{ML}_1^-$  i odpowiadać niską ekstrakcję jonów  $\text{ML}_1^{2-}$  i  $\text{ML}_1^{3-}$ .

Pierwiastki występujące na kilku stopniach utlenienia wykazują na każdym z nich różną zdolność do ekstrakcji. Żelazo(III) dobrze ekstrahuje się z roztworów kwasu solnego lub bromowodorowego ekstrahentami zasadowymi, natomiast żelazo(II) nie ulega ekstrakcji, gdyż nie tworzy



odpowiednich jonów kompleksowych. Podobnie lepiej ekstrahuje się chlorki i bromki  $Sb^{5+}$  niż  $Sb^{3+}$ . Antymon(V) tworzy się w stężonych roztworach kwasów chlorowodorowych jony kompleksowe  $SbCl_6^-$  słabo zhydratowane, natomiast jony kompleksowe utworzone przez  $Sb^{3+}$  posiadają prawdopodobnie większy ładunek i są w większym stopniu zhydratowane.

Bardzo istotny wpływ na efekt ekstrakcji anionów kompleksowych wywiera kation towarzyszący. Kationy wale lub wielowartościowe posiadają<sup>ca</sup> silną pierwszą warstwę hydratacyjną tylko w nieznacznym stopniu przechodzą do warstwy organicznej. Odmienne właściwości posiada jon wodorowy, który ulegając łatwo solwatacji (na granicy faz) skutecznie rozpuszczalnika organicznego oddziałuje korzystnie na przebieg procesu ekstrakcji anionów kompleksowych/64/.

Przy większych stężeniach kwasu kompleksowego w fazie organicznej może zachodzić asocjacja jonów z wytworzeniem większych agregatów (kwadrupoli), przy czym ich powstawanie zależy od wartości stałej dielektrycznej użytego rozpuszczalnika. Im większa będzie ta wartość tym mniejsza możliwość tworzenia się tego rodzaju asocjatów. W przypadku powstawania kwadrupoli stwierdzano wzrost wartości współczynnika podziału w miarę wzrostu stężenia jonów metalu. Tego rodzaju odchylenie od prawa NERNSTA obserwowano w układach żelazo(III) - eter dwumetylowy/66/, gal(III) - eter dwiizopropylowy/67/, ind(III) - eter dwiizopropylowy/68/.

Szczegółowo badany procesem jest ekstrakcja indu



rozpuszczalnikami organicznymi/63,68,69/.

IRVING i ROSSOTTI/69/ na podstawie danych doświadczalnych stwierdzili, że następujące czynniki mają wpływ na przebieg ekstrakcji śladowych ilości jonów indu w układzie ind(III) - HBr - keton metyloizobutylowy:

1. stężenie jonów wodorowych
2. stopniowe tworzenie się kompleksów bromkowych  $[\text{InBr}]^{2+}$ ,  $[\text{InBr}_2]^+$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $[\text{InBr}_4]^-$  w fazie wodnej
3. tworzenie się kwasowej postaci  $\text{HInBr}_4$  w obu fazach i obecność  $\text{InBr}_3$  w fazie organicznej
4. stężenie "obojętnych" soli w roztworze wodnym.

W przypadku większych ilości jonów indu niż śladowe, ogólne równanie na obliczenie współczynnika podziału D może uwzględniać występującą asocjację połączeń indu oraz konkurencję jonów halogenków i anionów  $\text{InBr}_4^-$  o protony w warstwie organicznej, gdyż oba kwasy HBr i  $\text{HInBr}_4$  są w tej warstwie w pewnym stopniu zdysocjowane/70/.

Badania ekstraktów z roztworów bromku indowego w HBr o stężeniu jonów  $\text{H}^+ > 0,1 \text{ M}$  wykazały, że ind w przekraczającej ilości przechodzi do warstwy organicznej w postaci  $\text{HInBr}_4$ . Analiza widm Ramana eteru dimetylowego, ketonu metyloizobutylowego oraz widm w dalekiej podczerwieni benzenu po ekstrakcji jonów indu udowodniła istnienie tetraedrycznego jonu  $\text{InBr}_4^-$ , potwierdzając tym samym jonizację kwasu esterobromindowego w rozpuszczalnikach organicznych. Chociaż widma Ramana nie wykazują obecności  $\text{InBr}_3$  w ekstraktach, niektórzy badacze/69/ przypuszczają, że może znajdować się w nich niewielka ilość, trudna do

wykrycia tą metodą.

$\text{InIbBr}_4$  w eterze dwumetylowym jest w wysokim stopniu shydratowany, przyłącza bowiem 10 cząsteczek wody, a przejście jego przez granicę faz odbywa się prawdopodobnie w postaci par jonowych  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n \text{InIbBr}_4^-$ . Dla eteru dwumetylowego współczynnik  $n = 9$ , ale dla innych rozpuszczalników może posiadać różne wartości. Z rozważań tych wynika, że w przypadku trwałego związania wody z kompleksem należałoby uwzględnić aktywność wody w równaniu równowagi ekstrakcji. Jednak aktywność wody w fazie kwasowej nie jest stała, zmniejsza się ze wzrostem stężenia kwasu. Przy wysokich kwasowościach roztworu lub dobrze mieszających się z nim rozpuszczalnikami niewielka ilość wody przechodzi do fazy organicznej wraz z kompleksem, natomiast rozpuszczalnik przechodzi do fazy wodnej.

Energia wydatkowana na przejście substancji przez granicę faz powoduje wzrost trwałości postaci solwatowanych w warstwie organicznej w porównaniu z warstwą wodną. Trwałość tych postaci zależy w większym stopniu od właściwości dwóch faz, niż od struktury wewnętrznej substancji znajdującej się w warstwie kwasowej. Rozpuszczalniki ekstrahujące ind(III), a mianowicie aldehyd butylowy, cykloheksanon, nitrometan, benzonitryl, etery i estry alifatyczne są donorami elektronów, przy czym atomem donorowym nie musi być tlen. STANFORD i GORDY/72/ stwierdzili, że istotnym czynnikiem w procesie solwatacji substancji ekstrahowanej i wpływającym na zdolność ekstrakcyjną rozpuszczalnika jest jego moment dipolowy. Kwasy typu  $\text{HX}_4$  są istnieją



prawdopodobnie w postaci par jonowych i jako takie będą bardziej trwale w środowisku o niskiej stałej dielektrycznej, natomiast swobodna energia przeniesienia postaci ulegającej podziałowi będzie niższa dla fazy organicznej o większej stałej dielektrycznej. Stwierdzono, że rozpuszczalniki, które łatwo ekstrahują wodę są także bardzo dobrymi ekstrahentami soli nieorganicznych, co może być częściowo spowodowane zwiększeniem się stałej dielektrycznej fazy organicznej wraz ze wzrostem w niej zawartości wody.

Niższe członki szeregów homologicznych alkoholi, eterów, ketonów i węglowodorów wykazują znacznie większą zdolność do ekstrakcji kompleksów nieorganicznych niż wyższe, bowiem małe cząsteczkowo rozpuszczalniki mogą znacznie łatwiej solwatować postaci ekstrahowaną oraz lepiej mieszają się z fazą kwasową.

Na podstawie zdolności rozpuszczalników do ekstrakcji  $\text{HInBr}_4$  z roztworów  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  i  $\text{HI}$  można ułożyć je w następującej kolejności: keton metylopropylowy > keton metyloizopropylowy > keton metyloizobutylowy > furfureol > octan etyla > eter dwuetylowy > alkohol izopentylowy > octan izopentyla > eter 2,2'-dychlorostylowy > eter dwuizopropylowy > węglowodory.

Ta sama kolejność zostaje zachowana przy ekstrakcji innych kompleksów kwasowych np. szkła, galu lub żelaza z kwasów halogenowych, czy szeregu anotanów z roztworów kwasu azotowego/69,63,68,73/.

Ekstrakcja kwasów fluorkompleksowych różnych pierwiastków rozpuszczalnikami organicznymi posiada o wiele mniejsze znaczenie. BOCK & HERRMANN/74/ w pracy dotyczącej



ekstrakcji jonów metali z roztworów od 1 do 20 M HF eterem dwumetylowym podają, że tylko  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  i  $Re^{7+}$  przechodzą w ponad 50% do warstwy organicznej. Ekstrakcja takich pierwiastków jak  $Sn^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $As^{3+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $Te^{4+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $Se^{4+}$ ,  $Sb^{3+}$  i  $Mo^{6+}$  jest znikoma, co można tłumaczyć faktem powstawania jonów o maksymalnej liczbie koordynacji i wysokim ładunku ujemnym (im większy ładunek jonu, tym mniejsza jego zdolność do ekstrakcji).

Również jednocienne jony fluorokompleksowe wykazują mniejsze skłonności do przechodzenia do fazy organicznej niż odpowiadające im chlorowcowe kompleksy. Niski stopień ekstrakcji fluorokompleksów spowodowany jest także tym, że kwas fluorowodorowy jest słabszy od innych kwasów chlorowodorowych i tym samym aktywność wody w jego roztworach wodnych jest znacznie większa niż w roztworach innych kwasów.

W omawianych powyżej układach ekstrahentem kwasów kompleksowych różnych pierwiastków był jeden rozpuszczalnik. Faza organiczna może się również składać z dwóch rozpuszczalników, jednego o charakterze zasadowym i zdolności do solwatacji, nazywanego "aktywnym" ekstrahentem oraz drugiego, który jest jego rozcieńczalnikiem.

Dodanie do fazy organicznej odpowiedniego związku solwatającego powoduje znaczne zwiększenie wielkości ekstrakcji w wyniku tworzenia się stechiometrycznego kompleksu z pary jonowej i tego związku oraz wpływa w większym stopniu na wzrost wartości współczynnika podziału niż



stała dielektryczna rościeńsalnika/76/

Aktywnymi czterehentami związków kompleksowych metali mogą być aminy, estry kwasu ortofosforowego oraz szereg jego pochodnych, tlenki i siarczki fosfin.

### 1.8. Kompleksowe jony indu

Ind w roztworach wodnych występuje jedynie w postaci jonu trójwartościowego. Na podstawie badania przewodnictwa równoważnikowego wodnych roztworów bromku i chloru indowego HEYDWEILLER/78/, ZHIEL/79/ i HAKCHORI/80/ stwierdzili możliwość tworzenia się jonów kompleksowych. Dane literaturowe wskazują na stopniowy charakter tworzenia się halogenowych kompleksów indu. MARCUS/81/ opierając się na badaniach wymiany jonowej i ekstrakcji stwierdził istnienie różnych kompleksów chlorkowych indu w zależności od stężenia kwasu solnego

|                 |                      |
|-----------------|----------------------|
| 0,1 - 0,5 N HCl | $ \text{InCl} ^{2+}$ |
| 0,5 - 2,0 N HCl | $ \text{InCl}_2 ^+$  |
| 2 - 6 N HCl     | $ \text{InCl}_3 $    |
| 6 - 12 N HCl    | $ \text{InCl}_4 ^-$  |

Metodą polarograficzną stwierdzono/82/, że w roztworach kwasu solnego o wyższym stężeniu niż 8 M ind istnieje w postaci jonu  $[\text{InCl}_4]^-$ , a w środowisku 4 M HCl tworzy jon  $[\text{InCl}_2]^+$ . Zgodnie z przyjęciem stopniowego charakteru tworzenia się kompleksów indu(III) w roztworach należałoby oczekiwać stwierdzenia obecności  $\text{InCl}_3$ , jednak metoda polarograficzna nie dostarcza danych potwierdzających lub zaprzeczających jego istnienie.

Stała dysocjacji jonu  $[\text{InCl}_4]^-$  w 8-11,6 M roztworze HCl zmienia się od 6-13, a jonu  $[\text{InCl}_2]^+$  w 1-4 N HCl od  $1,5 \cdot 10^{-2}$  do  $3,3 \cdot 10^{-2}$ , co świadczy o mniejszej trwałości



jonu  $[\text{InCl}_4]^-$  w porównaniu z  $[\text{InCl}_2]^+$ .

Badania układu  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  metodą pomiarów pH przy sumarycznym stężeniu  $\text{H}^+$  0,055 mol/1000  $\text{cm}^3$  wykazały istnienie jonów  $[\text{InF}]^{2+}$ ,  $[\text{InF}_2]^+$  i  $[\text{InF}_6]^{3-}$ , a nie wykazały tworzenia się  $\text{InF}_3$  /84,85/.

Wielkości stałych nietrwałości halogenowych kompleksów indu(III) wskazują, że trwałość ich maleje w kolejności



i rośnie ze wzrostem ligandów w cząsteczce /88/.

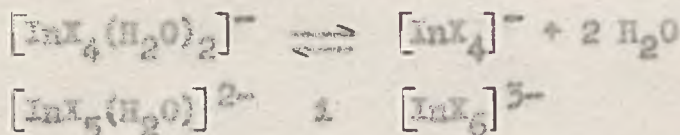
Stałe nietrwałości bromkowych kompleksów indu oznaczone metodą spektrofotometryczną w nadfiolecie przez BURESA /89/ posiadają następujące wartości dla:  $[\text{InBr}]^{2+} = 120$ ,  $[\text{InBr}_2]^+ = 19$ ,  $\text{InBr}_3 = 4$  i  $[\text{InBr}_4]^- = 7$ .

Stała nietrwałości kompleksu jest jedną z podstawowych wielkości charakteryzujących układy kompleksowe. Im mniejszą wartość ma ta stała, tym trwalsza jest sfera wewnętrzna kompleksu dla danej liczby koordynacyjnej. Nie można przewidzieć czy określony metal będzie tworzył z danym ligandem trwałe kompleksy, ponieważ na ich trwałość wpływa szereg czynników

1. potencjał jonowy jonu centralnego (stosunek ładunku do promienia jonu),
2. rozmieszczenie ładunku - zdolność do polaryzowania ligandu,
3. zmiany potencjału termodynamicznego układu.

Anionowe kompleksy indu(III) z jonami halogenków

były przedmiotem badań TUCKA/90/, który podaje możliwość istnienia jonów kompleksowych typu



Zwiększenie się liczby ligandów w tych jonach powoduje zmniejszenie się ich uwodnienia. Anionowe kompleksy indu posiadają znacznie mniejszą trwałość w porównaniu z kationowymi. Wieloatomowe kompleksy typu  $[\text{In}_2\text{X}]^{5+}$ ,  $[\text{In}_3\text{X}]^{8+}$  mogą tworzyć się jednak tylko w niesmaczonych ilościach.

CARLSON/86/ na podstawie swoich badań wysunął wniosek, że w roztworach o wysokim stężeniu jonów  $\text{Br}^-$  powstają takie połączenia jak  $\text{In}_2\text{Br}_6$  i  $[\text{In}_2\text{Br}_7]^-$ .

W rozcieńczonych roztworach kwasu nadchlorowego w obecności anionów  $\text{Br}^-$  ind tworzy kation  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Br}]^{2+}$ , który przy wyższym stężeniu  $\text{Br}^-$  przechodzi w  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]^+$ /91/.

Kompleksy indu z jonami siarczanowymi były przedmiotem badań DEJCEMANA/92/, z jonami acetonowymi TUCKA i innych autorów/93,94,95/, a z jonami węglanowymi ALIMARINA/96/.

Halogenki indu tworzą połączenia addycyjne ze związkami organicznymi (m.in. z fosfinami) typu  $\text{InX}_3 \cdot \text{L}_n$  (L - ligand organiczny) gdzie  $n = 1, 2, 3$ /97,98,99,100/.

Metodą preparatywną otrzymano eteraty kwasów kompleksowych indu o wzorach  $\text{HInCl}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  i  $\text{HInBr}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ /101/.

Na podstawie badań magnetycznego rezonansu jądrowego kompleksowych połączeń indu stwierdzono, że posiadają one



wiązania  $\sigma$  i  $\pi$  /102/. TUCK przypisuje kationowi indu w przypadku wiązań  $\sigma$  liczbę koordynacyjną 6, a przy wiązańiach  $\pi$  liczbę koordynacyjną 4 i stwierdza, że wiązania typu  $\sigma$  są bardziej uprzywilejowane niż wiązania  $\pi$ .

### 1.9. Metody ekstrakcji indu

Zastosowanie ekstrakcji w szeregu metodach oznaczania indu zostało przedstawione przez BUSIEWA w obszernej monografii/104/.

Ekstrakcję indu(III) rozpuszczalnikami organicznymi omówiono częściowo w rozdz. 1.6. niniejszej pracy. Ind ekstrahuje się eterem etylowym z roztworów zawierających jony rodankowe/105/, acetyloacetonem z roztworów o pH 2,8 /106,107/. Badaniem ekstrakcji indu  $\beta$ -dwuketenami zajmował się STARY/108/.

8-hydroksychinolina i jej pochodne znalazły dość szerokie zastosowanie w oznaczaniu i ekstrahowaniu niewielkich ilości indu(III). Optymalne warunki dla ekstrakcji jonów indu 8-hydroksychinoliną w chloroformie istnieją przy pH 3,2 - 4,5 /109,110/, 5,7-dwubromo-8-hydroksychinoliną w chloroformie przy pH 3,5 - 4,5 /111,112/, 2-metylo-8-hydroksychinoliną w benzenie przy pH 7 - 8,5 /113/, a merkaptochinoliną w toluenie z roztworów o pH 4-12 /114/.

Ekstrakcja ditiosemem w chloroformie lub czterochlorku węgla z alkalicznego roztworu cyjanków pozwala na oddzielenie indu od szeregu pierwiastków/115-118/.

Zastosowanie soli amin o dużym ciężarze cząsteczkowym w różnych rozpuszczalnikach organicznych jako ekstrahentów jonów indu było przedmiotem wielu prac/119-125/. Ekstrakcja indu(III) z roztworów kwasu solnego i siarko-



wego warstwa przy przejściu od amin I-rzędowych do III-rzędowych, a z roztworów kwasu azotowego ind ekstrahuje się słabo, niezależnie od rzędowości aminy.

Kwasy alkilofosforowe i alkilopirofosforowe w rozpuszczalnikach organicznych ekstrahują ind(III) w szerokim zakresie stężeń umożliwiając oddzielenie go od szeregu metali/124-126/. Ind ekstrahowano z roztworów kwasu solnego /127/, azotowego/128/ i siarkowego/129/.

Barwniki tworzą z jonami indu barwne połączenia łatwo ekstrahujące się do rozpuszczalników organicznych, które mogą być stosowane do oznaczania indu. Para jonowa utworzona przez rodaminę S /130/ i rodaminę 3B /131/ z jonami indu ulega ekstrakcji z roztworów 2,5 N HCl do benzenu. Również rodamina 6F w benzynie/132/ oraz sielen ma-lachitowa w benzynie/133/ ekstrahują ind(III). Aresnauo /neotoryna/ tworzy z jonami indu kompleks w roztworach o pH 4-5 /152/. Chelat indu(III) z 1-/2-pirydylase/-2-naftolem /PAN/ ekstrahuje się chloroformem z roztworów o pH 5,4 - 6,7 i znajduje zastosowanie jako metoda oznaczania indu/134/.

Dwustylodwutickarbaninian ekstrahuje ind(III) z roztworów o szerokim zakresie stężeń jonów wodorowych od 10 N HCl do pH = 12 /135,136/.

Fosforan trój-n-butylu jest stosowany do ekstrakcji indu(III) z roztworów kwasu solnego/137/ i azotowego/138,139/.

Klenek trój-n-oktylofosfiny dobrze ekstrahuje ind(III) z roztworów kwasu siarkowego i solnego, a słabo z azotowego/140/.

Trójoksyfluorony tworzą z jonami indu kompleksy ekstrahujące się do rozpuszczalników organicznych, za pomocą których można oszczędzić małe ilości indu w rudach i metalach/141,143/.

Ekstrahentami indu są także kwasy karboksylowe o ilości atomów węgla od 1-18 /144,145/ i kwasy naftenowe w naftie/146/.



### 1.10. Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)

Metody ekstrakcji niewielkich ilości indu(III) z roztworów zawierających jony cynku znajdują praktyczne zastosowanie do wydzielania i oznaczania indu w rudach cynkowych oraz do usuwania indu z cynku wysokiej czystości.

Z 4-5 N roztworu HBr można ilościowo wyekstrahować ind(III) eterem dwuetylowym przy równoczesnej ekstrakcji mniej niż 5% cynku(II)/147/. KOSTA i HOSTE/148/ wydzielali ind(III) z 6 N roztworów HBr zawierających jony cynku przez ekstrakcję eterem dwuizopropylowym. MAY i HOFFMAN/115/ podali w swej pracy optymalne warunki ekstrakcji jonów indu ditizonem dla roztworów chloroformowych przy pH 8,3 - 9,6, a dla roztworów w czterochlorku węgla 5,2 - 6,3. W obecności jonów cynku stosowano wstępną ekstrakcję roztworem 8-hydroksychinoliny w chloroformie. Metoda ta stosowana była do oznaczania śladowych ilości indu wobec tysiąckrotnego nadmiaru cynku.

Ze względu na mniejszą trwałość kompleksu indu(III) z ditizonem LUKE i CAMPBELL/110/ odwrócili tok postępowania. Zastosowano wstępną ekstrakcję ditizonową, a następnie ind(III) oznaczano fotometrycznie w chloroformowym roztworze w postaci kompleksu z 8-hydroksychinoliną.

Na podstawie tych prac przedstawiono metodę oznaczania indu w cynku i tlenku cynku/118/. Próbki zawierające ind i cynk roztwarzano w stężonym kwasie solnym, dodawano

70% roztwór  $\text{HClO}_4$ , odparowywano do sucha i roztwarzano w 6 N  $\text{HBr}$ . Roztwory kwasowe ekstrahowano eterem dwiisopropylowym, z którego ind(III) reekstrahowano wodą. Warstwę wodną, po dodaniu mieszaniny buforowej ekstrahowano chloroformowym roztworem ditisonu i metodą kolorymetryczną oznaczano ind. Odparowywanie próbki powoduje jednak dość duże straty indu, wynoszące jak podają autorzy około 11%.

LEWIN i AZARENKO/149/ wydzielali ind z rud ołowiu, cynku i miedzi na drodze ekstrakcji kwasami 2-etyloheksylofosforowym i dwu(2-etyloheksylo)fosforowym z roztworu silnych kwasów ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). Do warstwy organicznej po ekstrakcji dodawano fosforanu trój-n-butylu i ind(III) reekstrahowano 10 N roztworem kwasu siarkowego.

Również kwasami izooktylofosforowymi ekstrahowano ind(III) w obecności jonów cynku, a następnie z warstwy organicznej reekstrahowano roztworami  $\text{HCl}$  lub  $\text{HBr}$ /150/.

W obecności makroilości cynku(II) przeprowadzano ekstrakcję mikroilości indu(III) alkoholem izocamylowym i octanem amylu z 6 N roztworów kwasu bromowodorowego/151/.



### 1.11. Fosfiny trzeciorzędowe i ich właściwości

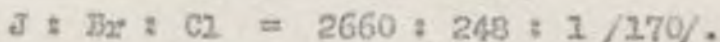
Zwiększone zainteresowanie badaczy preparatyką i studiami nad właściwościami fosfin daje się zauważyć od roku 1952. Wpłynęło na to odkrycie aktywności katalitycznej tych związków w kompleksach z jonami metali/153/.

Fosfiny są połączeniami o charakterze zasadowym, przy czym zasadowość ich wzrasta ze wzrostem stopnia podstawienia/154,155/; np. dla metylofosfin kolejność będzie następująca:

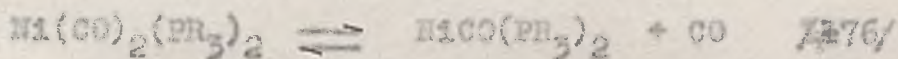
$\text{PH}_3 < \text{CH}_3\text{PH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{PH} < (\text{CH}_3)_3\text{P}$  /156/, podobnie jak dla izobutylo-, etylo- i fenylofosfin/154,157/. Zasadowość fosfin jest określana przeważnie przez efekty indukcyjne, rezonansowe, przestrzenne i hybrydyzacji. Fosfiny są słabszymi zasadami niż aminy z tą samą ilością podstawników alkilowych. KADACZNIK i BALUJEWA/158/ stosując równanie HANNETTA w celu badania zależności zasadowości fosfin od ich struktury wykazali, że czynniki przestrzenne nie wpływają w sposób istotny na zasadowość fosfin.

Fosfiny naogół nie posiadają silniejszych właściwości nukleofilowe niż aminy/159/. Łatwość tworzenia połączeń halogenków alkilowych z fosfinami w przybliżeniu egadza się z zasadowością tych ostatnich i jest przede wszystkim określana przez efekt indukcyjny podstawników przy atomie fosforu/160/. Szybkość tworzenia się tych połączeń zależy także od użytego rozpuszczalnika i struktury halogenków, np. stosunek szybkości reakcji n-propylohalogenków z trój-

n-butylofosfiną jest następujący



Fosfiny trzeciorzędowe będąc związkami o silnych właściwościach nukleofilowych tworzą połączenia z wieloma halogenkami metali. Przez zastąpienie w karbonylkach metali części grup  $-CO$  tworzą mieszane karbonylofosfiny/171/. Od czasu odkrycia przez REPPE i SCHWICKENDIKA/153/ faktu, że kompleksy halogenków i karbonylków metali z fosfinami katalizują cykлизację olefin, acetylenu i ich pochodnych otrzymano wiele tego rodzaju połączeń/172-174/. Aktywność katalityczną tych związków przypisuje się dysocjacji jednego liganda, który następnie tworzy połączenie koordynacyjne z acetylenem czy olefinami/175/ np.:



Wyizolowanie połączeń alkilowych i arylowych pierwiastków przejściowych możliwe jest przez stabilizację tych związków fosfinami trzeciorzędowymi/178/.

Połączenia fosfin trzeciorzędowych z jonami metali znajdują zastosowanie jako katalizatory również w procesie polimeryzacji formaldehydu/179/, akroleiny, akrylonitrylu, etylenków i acetylenków/180-182/, jako stabilizatory poliepoksydów/183/, czynniki pomocnicze przy flotacji/184/, inhibitory korozji/185/ i in.

Fosfiny trzeciorzędowe tworzą obojętne połączenia koordynacyjne z halogenkami indu. W literaturze opisane są kompleksy  $InK_3$  z trójfenylofosfiną/186,187/, z trój-



p-metoksyfenylofosfiną i trój-p-tolilofosfiną/188/ oraz kompleks  $\text{InCl}_3$  z dwoma cząsteczkami trójmetylofosfiny/189/.

Fosfiny mogą również wchodzić w skład połączeń kompleksowych o charakterze kwasowym. Obojętny kompleks trój-n-butylofosfiny z  $\text{K}_2\text{Mo}(\text{SCH})_6$  tworzy na wofatyście KPS 200 kwas o wzorze  $\text{HMo}(\text{SCH})_4 \cdot (\text{Bu}_3\text{P})_2$  /190/.

Wprowadzenie bezwodnego HBr do 30% roztworu trzeciorzędowych fosfin w  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  powoduje powstawanie ich bromowodoroków o bardzo krótkim czasie trwania. Dla 15 badanych fosfin czas ten wynosił od  $3 \cdot 10^{-3}$  do 0,2 sekundy/191/.

#### 1.11.1. Właściwości trój-n-butylofosfiny

Trój-n-butylofosfina jest lepłą cieczą o nieprzyjemnym zapachu, łatwo utleniającą się na powietrzu w podwyższonej temperaturze. Produktem utlenienia jest tlenek trój-n-butylofosfiny. W obecności substancji posiadających właściwości utleniające może nastąpić samozapłon.

##### Właściwości fizyczne

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Ciężar cząsteczkowy                       | 202,3                   |
| Gęstość $d_{20}^4$                        | 0,817 g/cm <sup>3</sup> |
| Współczynnik załamania światła $n_D^{20}$ | 1,4616                  |
| Temperatura wrzenia 760 mm Hg             | 240 - 242,2°C           |
| 50 " "                                    | 150°                    |
| 16 " "                                    | 121 - 122°              |
| 0,01 " "                                  | 55°                     |

Trój-n-butylofosfinę otrzymuje się w reakcji trój-metylofosfiny z halogenkami butylu/170/, w reakcji redukcji tlenku trój-n-butylofosfiny wodorkiem  $\text{LiAlH}_4$  /192/ oraz przez reakcję  $\text{PCl}_3$  z bromkiem butylomagnezowym (z-ma Deutch Advance Produktion)/193/.

Trój-n-butylofosfina dobrze rozpuszcza się w acetonie, etanolu, eterze dwusetylowym, chloroformie, benzynie, toluenie, ksylenach, cykloheksanie i n-heptanie. Nie rozpuszcza się w wodzie.

Z dwusiarczkiem węgla tworzy addukt  $\text{Bu}_3\text{P}\cdot\text{CS}_2$ , a z tetrochlorkiem węgla  $(\text{Bu}_3\text{P})_3\cdot\text{CCl}_4$  /194/.

Trój-n-butylofosfina tworzy kompleksy z wieloma halogenkami metali m.in. trójwartościowymi jak glin/195/ i tytan(III)/196/.



CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## 2.1. Odczynniki

1. Ind metaliczny 99,999 % In f-my POCh
2. Kwás bromowodorowy cz.d.a. f-my POCh, rektyfikowany snad czerwonego fosforu na 20-to pólkowej kolumnie
3. Trój-n-butylfosafina f-my Deutsche Advance Produktion
4. 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolina cz.d.a. f-my L-Light
5. Kwásy ftalan potasu cz.d.a. f-my POCh
6. Wersenian dwusodowy cz.d.a. f-my POCh
7. Cynk metaliczny spektr.cz.prod.Zakł.Dośw.Pol.Śl.
8. Czerń eriochromowa T usk. f-my POCh
9. Wodorotlenek amonu cz.d.a. f-my POCh
10. Eter dwuizopropylowy f-my Riedel-de Haën
11. Benzen cz.d.a. f-my ZK "Hajduki", destylowany
12. Chloroform cz.d.a. f-my POCh, destylowany
13. n-heptan

n-heptan poddawano dodatkowym zabiegom oczyszczającym. Dla celów ekstrakcji oczyszczano go z węglowodorów nienasyconych na drodze rafinacji kwasowo-zasadowej. W rozdzielniku n-heptan wytrząsano kilkakrotnie świeżymi porcjami stężonego kwasu siarkowego. Rafinat przemywano wodą, następnie roztworem wodorotlenku sodowego i na końcu dokładnie wodą. Tak oczyszczony produkt, po wysuszeniu nad bezwodnym siarczanem sodu, destylowano odbierając frakcję wrzącą w granicach 97,6 - 98°C.



Oczyszczony tym sposobem n-heptan posiadał niewystarczającą przepuszczalność dla badania widm absorpcji w nadfiolecie. W tym celu n-heptan rafinowano 5%-owym oleum. W kolbie okrągłodennej zaopatrzonej w mieszadło umieszczano n-heptan oraz oleum w ilości 1/4 objętości n-heptanu i mieszano przez 8 godzin w temperaturze wrzenia. Operację tę powtarzano trzykrotnie dając świeże porcje oleum. Rafinat przemywano dokładnie wodą, suszono pięcioletnikiem fosforu i rektyfikowano na 40-tej półkowej kolumnie odrzucając ok. 20% przedgonu i pozostawiając ok. 30 % pogonu.

Oczyszczony w ten sposób n-heptan posiada 100%-ową przepuszczalność od długości fali  $\lambda = 215$  nm.

## 2.2. Oznaczanie indu

Istnieje szereg metod oznaczania indu, jednak z uwagi na bardzo małe stężenie jonów In w analizowanych roztworach możliwe było stosowanie jedynie metod kolorymetrycznych. Najczęściej stosowanymi reagentami do oznaczania indu są 8-hydroksychinolina i jej pochodne. Zastąpienie w metodzie MOELLERA/109/ 8-hydroksychinoliny przez 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolinę zwiększa czułość reakcji/198,199/. 5,7-dwubromo-8-hydroksychinolina tworzy z jonami indu związek barwy żółtej o wzorze  $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_4\text{Br}_2\text{NO})_3$  /200/, który można ekstrahować chloroformem.

JOHNSON i współpracownicy /111/ opracowali metodę oznaczania mikrogramowych ilości indu 5,7-dwubromo-8-hydroksychinoliną z roztworów o pH 3,5 - 4,5, stwierdzając równocześnie, że w oznaczeniu przeszkadzają jony  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  a nie przeszkadzają jony  $\text{As}^{5+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , w ilości do 400  $\mu\text{g}$ .

Badanie wpływu obecności jonów metali/201/ na oznaczenie indu(III) w zakresie stężeń 2 - 8  $\mu\text{g In}^{3+}/\text{cm}^3$  wykazało, że nie przeszkadzają jony  $\text{Zn}^{2+}$  w 105-krotnym molowym nadmiarze,  $\text{Pb}^{2+}$  w 20-krotnym molowym nadmiarze,  $\text{Cu}^{2+}$  do 1000  $\mu\text{g}$  przy zastosowaniu tiomocznika jako czynnika maskującego oraz  $\text{Fe}^{3+}$  do 120  $\mu\text{g}$  w obecności kwasu askorbinowego.

W badanych w niniejszej pracy układach ekstrakcyjnych należało oznaczać ind(III) znajdujący się w warstwie kwasowej. W tym celu, w oparciu o dane literaturowe/118/, przeprowadzono szereg prób odparowywania do sucha roztworu



kwasu bromowodorowego zawierającego sznaną ilość indu. W celu zmniejszenia strat indu dodawano do roztworu odpowiednią ilość stężonego  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  lub 70 %  $HClO_4$ , a także przeprowadzano odparowywanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Suchą pozostałość rozpuszczano w wodzie i oznaczano ind 5,7-dwubromo-8-hydroksychinoliną. Uzyskane wyniki świadczyły o dużych stratach indu w procesie odparowywania, w związku z czym dalsze próby wydzielenia indu(III) z roztworu kwasu bromowodorowego przeprowadzano na drodze ekstrakcji eterem dwuizopropylowym/68/, a następnie reekstrakcji do wody.

#### O d c z y n n i k i:

Roztwór wzorcowy indu sporządzano przez rozтворzenie 1,0000 g indu w stechiometrycznej ilości stężonego HBr i rozcieńczenie wodą do  $1000\text{ cm}^3$ . Z roztworu wzorcowego przez dalsze rozcieńczenie wodą przygotowywano roztwory o stężeniach  $20\text{ }\mu\text{g/cm}^3$  i  $50\text{ }\mu\text{g/cm}^3$ .

Eter dwuizopropylowy wyacyony kwasem bromowodorowym

Roztwór 5,7-dwubromo-8-hydroksychinoliny w chloroformie o stężeniu  $0,001\text{ g/cm}^3$ .

Kwasny ftalan potasu - wodny roztwór o stężeniu  $0,2\text{ M}$

#### Wykonanie oznaczenia

Do rozdzielacza o pojemności  $20\text{ cm}^3$  wprowadzano  $5\text{ cm}^3$  roztworu 6 N kwasu bromowodorowego zawierającego ind(III) w ilości do  $60\text{ }\mu\text{g}$ . Następnie dodawano  $5\text{ cm}^3$  eteru dwuizopropylowego wyacyonego uprzednio 6 N HBr i wytrząsano 5 minut. Warstwę kwasową odrzucano, a z warstwy eterowej ind reekstrahowano  $6\text{ cm}^3$  wody wytrząsając przez 5 minut. Po

oddzieleniu warstwy wodnej dodawano do niej 2,5 cm<sup>3</sup> roztworu kwaśnego ftalanu potasu, dopełniano wodą do 10 cm<sup>3</sup> i wytrząsano przez 5 minut z 5 cm<sup>3</sup> chloroformowego roztworu 5,7-dibromo-8-hydrokychinoliny. Zabarwiony na żółto ekstrakt sączono przez miękki sąserek w celu usunięcia drobnych kropelek wody. Absorbpcję warstwy chloroformowej mierzano w kiuwetach szklanych 1 cm, przy długości fali 415 nm w obecności chloroformu jako odczynnika. Pomiarzy wykonywano na spektrokolorymetrze SPEKOL K-ny Zeiss.

#### Sporządzanie krzywej wzorcowej

Krzywą wzorcową sporządzano dla roztworów indy w 6 N kwasie bromowodorowym, zawierających w objętości 5 cm<sup>3</sup> od 10 - 60 µg In<sup>3+</sup> według toku postępowania opisanego powyżej. Roztwór porównawczy przygotowywano przez poddanie tym samym zabiegom co roztwory wzorcowe pięciu cm<sup>3</sup> 6 N kwasu bromowodorowego.



## 2.3. Ekstrakcja kwasu bromoindolowego roztworami trój-n-butylfosfiny

### 2.3.1. Wpływ stężenia kwasu bromowodorowego na ekstrakcję indu(III) trój-n-butylfosfiną

Zbadano wpływ stężenia kwasu bromowodorowego na ekstrakcję indu(III) roztworami o różnym stężeniu trój-n-butylfosfiny w benzenu.

W celu wyznaczenia procenta ekstrakcji oraz współczynnika podziału kwasu bromoindolowego między roztwory kwasu bromowodorowego i benzenu roztwory trój-n-butylfosfiny oznaczano jego stężenie w fazie wodnej i w fazie organicznej w stanie równowagi. Stosowano roztwory trój-n-butylfosfiny w benzenu i roztwory indu w kwasie bromowodorowym o różnych stężeniach.

Roztwory kwasu bromoindolowego o zawartości  $2 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  i  $8 \mu\text{g} / \text{cm}^3$  indu(III) w kwasie bromowodorowym o stężeniach 4-7 mola/1000  $\text{cm}^3$  sporządzano z roztworu wzorcowego indu(III) oraz stężonego kwasu bromowodorowego.

Roztwory trój-n-butylfosfiny /TBF/ o stężeniach 0,010 i 0,050 mola/1000  $\text{cm}^3$  sporządzano przez odważenie odpowiedniej ilości 100%-owego odczynnika i rozcieńczeniu benzenu, a następnie wysycenie roztworami kwasu bromowodorowego o odpowiednim stężeniu.

#### Wykonanie ekstrakcji

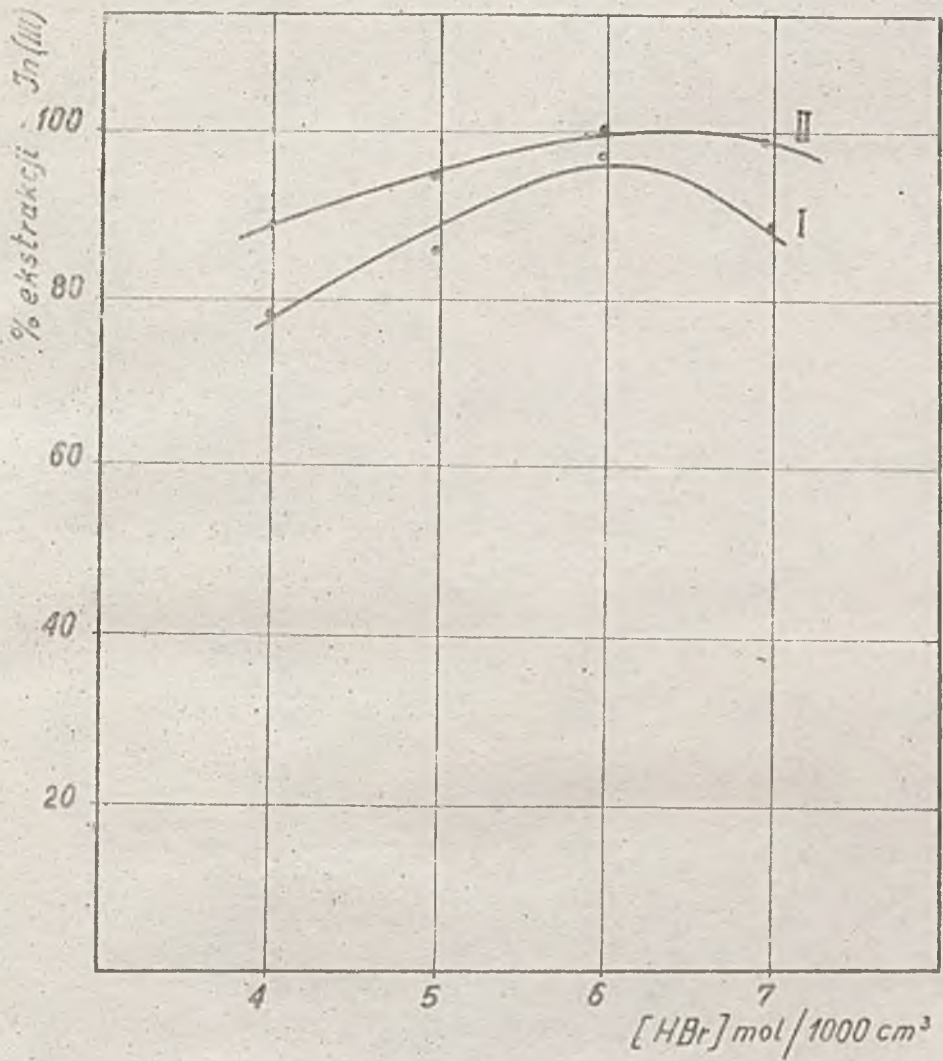
Ekstrakcję roztworów kwasu bromoindolowego prowadzono w kalibrowanych rozdzielaczach cylindrycznych w temperaturze  $18-19^\circ\text{C}$ ,

Tablica 1. Wpływ stężenia HBr na ekstrakcję Inu/III/ roztworami trój-n-butylofosfiny /TBP/ w benzynie

| L,p.        | [HBr]<br>mol/100cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | $D = \frac{[In]_o}{[In]_w}$ | %<br>ekstrakcji |
|-------------|---------------------------------|---|---|---|-----------------------------|-----------------|
| Ekstrahent: |                                 | 0,01 molowy roztwór TBP                   |   |   |                             |                 |
| 1           | 4,0                             | 2,0                                       | 0,35                                    | 1,62                                    | 4,26                        | 81,0            |
| 2           | 5,0                             | 2,0                                       | 0,31                                    | 1,69                                    | 5,45                        | 84,5            |
| 3           | 6,0                             | 2,0                                       | -                                       | 2,0                                     | ∞                           | 100,0           |
| 4           | 7,0                             | 2,0                                       | 0,06                                    | 1,94                                    | 32,33                       | 97,0            |
| 5           | 4,0                             | 8,0                                       | 1,72                                    | 6,28                                    | 3,65                        | 78,5            |
| 6           | 5,0                             | 8,0                                       | 1,22                                    | 6,78                                    | 5,56                        | 84,7            |
| 7           | 6,0                             | 8,0                                       | 0,16                                    | 7,84                                    | 49,00                       | 98,0            |
| 8           | 7,0                             | 8,0                                       | 0,65                                    | 7,15                                    | 8,41                        | 89,4            |
| Ekstrahent: |                                 | 0,05 molowy roztwór TBP                   |   |   |                             |                 |
| 9           | 4,0                             | 2,0                                       | 0,04                                    | 1,98                                    | 49,00                       | 98,0            |
| 10          | 5,0                             | 2,0                                       | 0,02                                    | 1,98                                    | 99,00                       | 99,0            |
| 11          | 6,0                             | 2,0                                       | -                                       | 2,00                                    | ∞                           | 100,0           |
| 12          | 7,0                             | 2,0                                       | -                                       | 2,00                                    | ∞                           | 100,0           |
| 13          | 4,0                             | 8,0                                       | 0,32                                    | 7,18                                    | 8,76                        | 89,8            |
| 14          | 5,0                             | 8,0                                       | 0,44                                    | 7,56                                    | 17,18                       | 94,5            |
| 15          | 6,0                             | 8,0                                       | -                                       | 8,0                                     | ∞                           | 100,0           |
| 16          | 7,0                             | 8,0                                       | 0,08                                    | 7,92                                    | 99,00                       | 99,0            |

- [In]<sub>w,p</sub> - stężenie początkowe Inu w fazie wodnej  
 [In]<sub>w</sub> - stężenie Inu w fazie wodnej w stanie równowagi  
 [In]<sub>o</sub> - stężenie Inu w fazie organicznej w stanie równowagi  
 D - współczynnik podziału





Rys.1. Wpływ stężenia HBr na ekstrakcję indu(III) roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie

Początkowe stężenie indu - 8 mg/cm³

I - 0,01 mol/1000 cm³ TBF

II - 0,05 mol/1000 cm³ TBF

czas wytrząsania wynosił 12 minut. W serii pomiarów stwierdzono, że równowaga w badanym układzie ekstrakcyjnym ustala się w ciągu 6 minut. Objętość fazy organicznej była równa objętości fazy wodnej i wynosiła we wszystkich doświadczeniach  $5 \text{ cm}^3$ . Po ustaleniu się równowagi nie stwierdzono zmian objętości obu faz. Czas rozwarstwienia faz wynosił od kilku do kilkunastu sekund, w zależności od stężenia roztworów.

Oznaczenie indu pozostałego w fazie wodnej, po doprowadzeniu stężenia kwasu bromowodorowego w tej fazie do 6 molowego, wykonywano w sposób podany w rozdziale 2.2. Stężenie indu w fazie organicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń roztworu wyjściowego i fazy wodnej w stanie równowagi. Wyniki zestawiono w tablicy 1 oraz przedstawiono graficznie na rys.1.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że przy stężeniu kwasu bromowodorowego wynoszącym 6 moli/ $1000 \text{ cm}^3$  roztworu istnieją najlepsze warunki dla ekstrakcji indu(III) roztworami trój-n-butylofosfiny, wobec czego dalsze badania nad ekstrakcją prowadzono z 6 molowych roztworów kwasu.

### 2.3.2. Wpływ stężenia trój-n-butylofosfiny na ekstrakcję indu(III) z 6 molowych roztworów kwasu bromowodorowego

Zbadano wpływ stężenia trój-n-butylofosfiny na ekstrakcję kwasu bromoindowego. Wyznaczono procent ekstrakcji indu(III) oraz współczynniki podziału roztworów kwasu bromoindowego między 6 M roztwór HBr i roztwoxy trój-n-butylo-



fosfiny o stężeniach od 0,0010 do 0,0500 mol/1000 cm<sup>3</sup>.

Roztwory kwasu bromowodorowego zawierające 2 i 8 μg In<sup>3+</sup>/cm<sup>3</sup> sporządzone z roztworu wzorcowego oraz odpowiedniej ilości 8,5 N kwasu bromowodorowego, tak aby stężenie HBr w otrzymanym roztworze wynosiło 6 mol/1000 cm<sup>3</sup>.

Ekstrakcję i oznaczenie indu(III) pozostałego w fazie wodnej przeprowadzano w sposób podany w rozdziale 2.2. Stężenie indu w fazie organicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń roztworu wyjściowego i fazy wodnej w stanie równowagi. Wyniki zebrane w tabelicy 2 i przedstawiono graficznie na rys.2. Na rysunku tym nie zostały zamieszczone punkty, dla których wartość współczynnika podziału zamierała do nieskończoności.

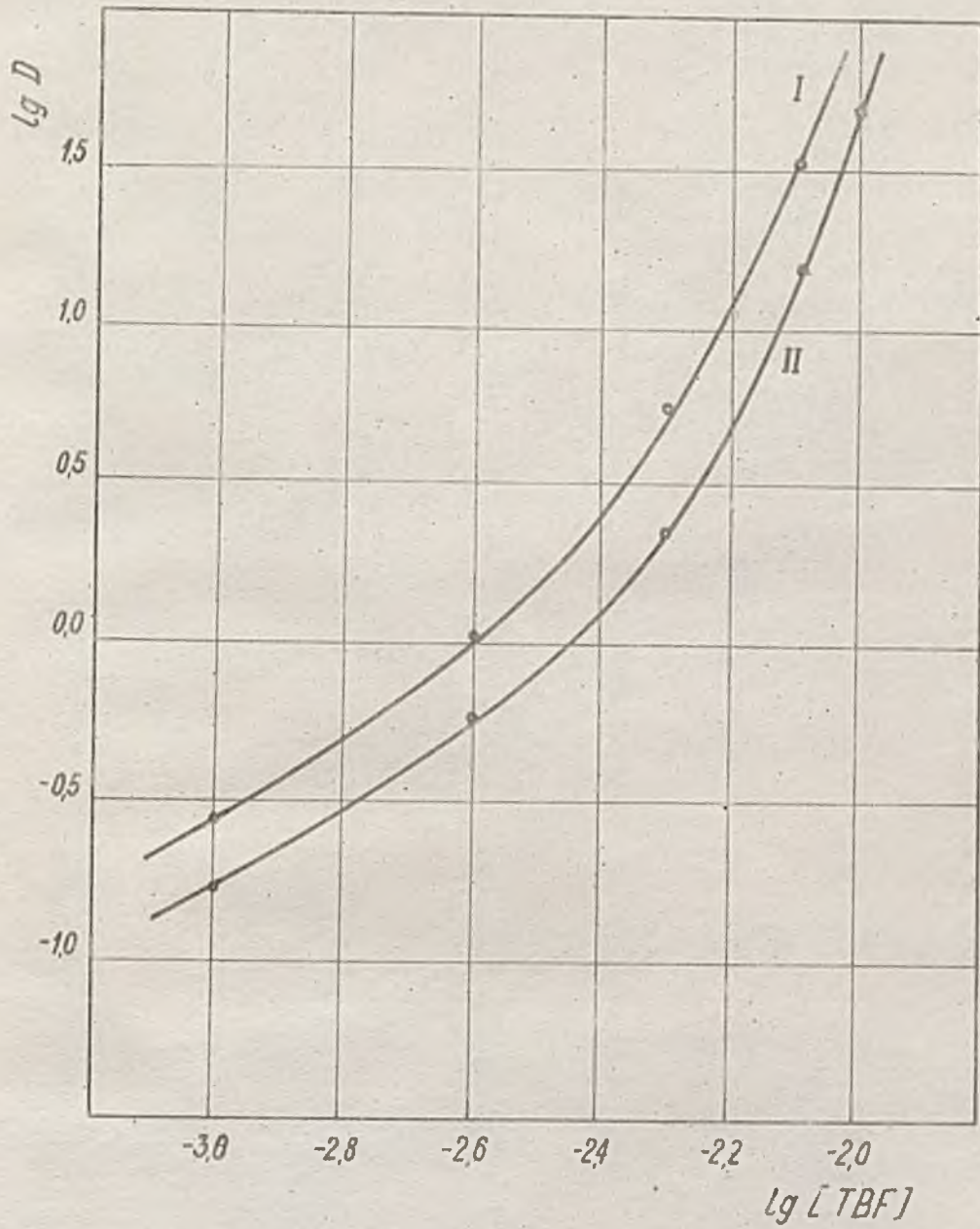
Na podstawie otrzymanych wyników z przeprowadzonych ekstrakcji mikroilości indu(III) można stwierdzić, że na wielkość współczynnika podziału przede wszystkim wpływa stężenie trój-n-butylofosfiny w użytym ekstrakcie, natomiast stężenie indu w roztworze wyjściowym w badanym zakresie stężeń nie posiada dużego wpływu.

Tablica 2. Wpływ stężenia trój-n-butylofosfiny /TBP/ na ekstrakcję indu/III/ z roztworów 6 molowego HBr

| Lp. | Stężenie TBP początkowe w fazie organ. mol/1000 cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w,p</sub> μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub> μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>o</sub> μg/cm <sup>3</sup> | $D = \frac{[In]_o}{[In]_w}$ | % ekstrakcji |
|-----|---|--|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------|
| 1   | 0,0010  | 2,0                                    | 1,56                                 | 0,44                                 | 0,28                        | 22,00        |
| 2   | 0,0025  | 2,0                                    | 0,99                                 | 1,01                                 | 1,02                        | 50,50        |
| 3   | 0,0050  | 2,0                                    | 0,38                                 | 1,62                                 | 4,26                        | 81,00        |
| 4   | 0,0075  | 2,0                                    | 0,06                                 | 1,94                                 | 32,33                       | 97,00        |
| 5   | 0,0100  | 2,0                                    | -                                    | 2,00                                 | ∞                           | 100,00       |
| 6   | 0,0500  | 2,0                                    | -                                    | 2,00                                 | ∞                           | 100,00       |
| 7   | 0,0010  | 8,0                                    | 6,80                                 | 1,20                                 | 0,18                        | 15,00        |
| 8   | 0,0025  | 8,0                                    | 5,04                                 | 2,96                                 | 0,59                        | 37,00        |
| 9   | 0,0050  | 8,0                                    | 2,49                                 | 5,51                                 | 2,21                        | 68,90        |
| 10  | 0,0075  | 8,0                                    | 0,47                                 | 7,53                                 | 16,02                       | 94,10        |
| 11  | 0,0100  | 8,0                                    | 0,16                                 | 7,84                                 | 49,00                       | 98,00        |
| 12  | 0,0500  | 8,0                                    | -                                    | 8,00                                 | ∞                           | 100,00       |

Oznaczenia jak w tablicy 1.





Rys.2. Wpływ stężenia trój-n-butylorofosfiny (TBF) na ekstrakcję indu(III)

I - 2  $\mu\text{g}$  In(III)/ $\text{cm}^3$

II - 8  $\mu\text{g}$  In(III)/ $\text{cm}^3$

## 2.4. Wymaczenie liczby solwatacyjnej

Najbardziej rozpowszechnioną metodą wyznaczania liczby solwatacyjnej jest metoda zwana "metodą rozcieńczeń" lub "metodą nasycenia"/18/. Liczbę solwatacyjną ekstrahowanych związków wyznacza się na podstawie zależności współczynnika podziału od stężenia "aktywnego" ekstrahenta w rozcieńczalniku. Metodę tę można stosować w przypadku, gdy w fazie organicznej tworzy się jeden rodzaj solwatu.

Równowagę ekstrakcji kwasu kompleksowego HA można przedstawić równaniem



zgodnie z prawem działania mas

$$K = \frac{a_{HA \cdot qS_O}}{a_{H_W^+} \cdot a_{A_W^-} \cdot (a_{S_O})^q} \quad (35)$$

$a_{H_W^+}$  - aktywność jonów wodorowych w fazie wodnej

$a_{A_W^-}$  - aktywność anionów kompleksowych metalu w fazie wodnej

$a_{HA \cdot qS_O}$  - aktywność solwatu w fazie organicznej

$a_{S_O}$  - aktywność "aktywnego" ekstrahenta w fazie organicznej

$q$  - liczba solwatacyjna

$K$  - pozorna stała równowagi ekstrakcji

Dla powyższego układu współczynnik podziału przyjmiemy postać

$$D = \frac{a_{HA \cdot qS_O}}{a_{H_W^+}} \quad (36)$$



Po podstawieniu tego równania do równania (35) i przeprowadzeniu pomiarów w warunkach  $a_{\text{H}^+} = \text{const.}$  otrzymuje się zależność

$$D = K' \cdot a_{S_0}^q \quad (37)$$

Aktywność "aktywnego" ekstrahenta w większości przypadków jest nieznaną i dlatego równanie (37) można stosować w warunkach pozwalających na założenie, że współczynnik aktywności ekstrahenta jest stały oraz przyjmuje wartość równą jedności. Traktuje się zatem fazę organiczną jako roztwór doskonały, w związku z czym należy przeprowadzić ekstrakcję za pomocą bardzo rozcieńczonych ekstrahentów. W roztworze doskonałym  $a_{S_0} = c_{S_0}$  ( $c_{S_0}$  - stężenie "aktywnego" ekstrahenta w fazie organicznej w stanie równowagi przy stałej aktywności kwasu w fazie wodnej) i równanie (37) można przedstawić w postaci

$$D = K'' \cdot c_{S_0}^q \quad (38)$$

Zlogarytmowanie równania (38) prowadzi do otrzymania zależności

$$\log D = \log K'' - q \log c_{S_0} \quad (39)$$

której graficznym obrazem w układzie log-log będzie prosta o tangensie kąta nachylenia równym liczbowo  $q$ .

Metodę opisaną powyżej stosować można w zakresie bardzo małych stężeń "aktywnego" ekstrahenta. Nadaje się ona szczególnie do wyznaczania liczby solwatacyjnej przy stosowaniu mikrogramowych ilości ekstrahowanego składnika, gdyż w takich warunkach aktywność ekstrahenta praktycznie



pozostaje stała. Przy większych stężeniach zarówno ekstrahenta jak i ekstrahowanej substancji występują odchylenia od prostoliniowego przebiegu obrasu graficznego równania (39), będące wynikiem zmian współczynników aktywności ekstrahenta i solwatu. Parametry takie jak struktura rozcieńczenia i stała dielektryczna fazy organicznej wpływają tylko w nieznamy sposób na wartość tangensa kąta nachylenia prostej.

#### Wykonanie oznaczenia liczby solwatacyjnej

Roztwory trój-*n*-butylofosfiny (TBF) o stężeniach 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,0075 i 0,0100 mol/1000 cm<sup>3</sup> nasycono przez kilkakrotne wytrząsanie z roztworami indu(III) o stężeniach  $1,74 \cdot 10^{-5}$  i  $6,96 \cdot 10^{-5}$  mol/1000 cm<sup>3</sup> w 6 molowym kwasie bromowodorowym. Nasycono do osiągnięcia takiego stanu, w którym wytrząsanie z następną porcją roztworu indu(III) o stężeniu  $1,74 \cdot 10^{-5}$  lub  $6,96 \cdot 10^{-5}$  mol/1000 cm<sup>3</sup> nie zmieniało stężenia indu(III) w warstwie organicznej. Stężenie kwasu bromowodorowego w fazie organicznej oznaczono w sposób podany w rozdziale 2.2. Otrzymane wyniki zestawione w tabelicy 5 posłużyły do sporządzenia rysunków 3 i 4, które przedstawiają zależność podziału kwasu bromowodorowego od początkowego stężenia TBF oraz współczynnika podziału od stężenia wolnej trój-*n*-butylofosfiny.

Z rysunku 4 wynika, że tangens kąta nachylenia prostych jest bliski jedności, co dowodzi, że kwas bromowodorowy ekstrahuje się w postaci solwatu  $\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF} / 202/$ . Niewielkie odchylenia tangensa kąta od jedności świadczą o odchyleniu



badanego układu od stanu roztworu doskonałego.

Przy obliczaniu stężenia wolnej trój-n-butylofosfiny w fazie organicznej uwzględniono tylko ilość TBF związanej z kwasem bromowodowym, natomiast pominięto ilość TBF związanej z HBr, który równocześnie przechodzi do warstwy organicznej. Taki tok postępowania usasadniają autorzy/18,203/ stwierdzając, że jeżeli przy stałej kwasowości roztworu makrocządnik (HBr) tworzy z ekstrahentem określony solwat, to stężenie wolnego ekstrahenta będzie proporcjonalne do jego początkowego stężenia zgodnie z równaniem

$$S = K'' \cdot S_p \quad (40)$$

$S_p$  - początkowe stężenie ekstrahenta

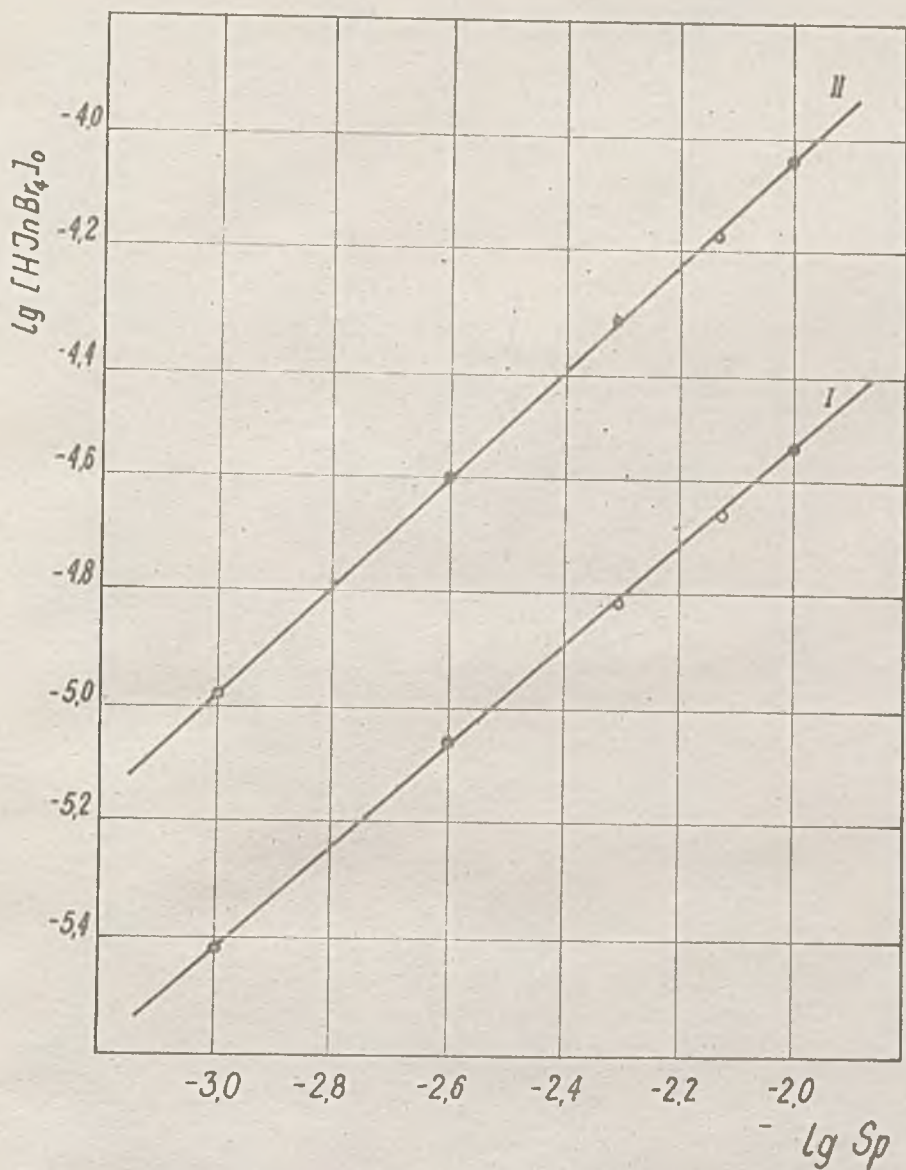
$S$  - stężenie wolnego ekstrahenta

$K''$  - stała

Tablica 3. Podział kwasu bromowodorowego w zależności od stężenia roztworu trój-n-butyl-  
fosfiny /TBF/

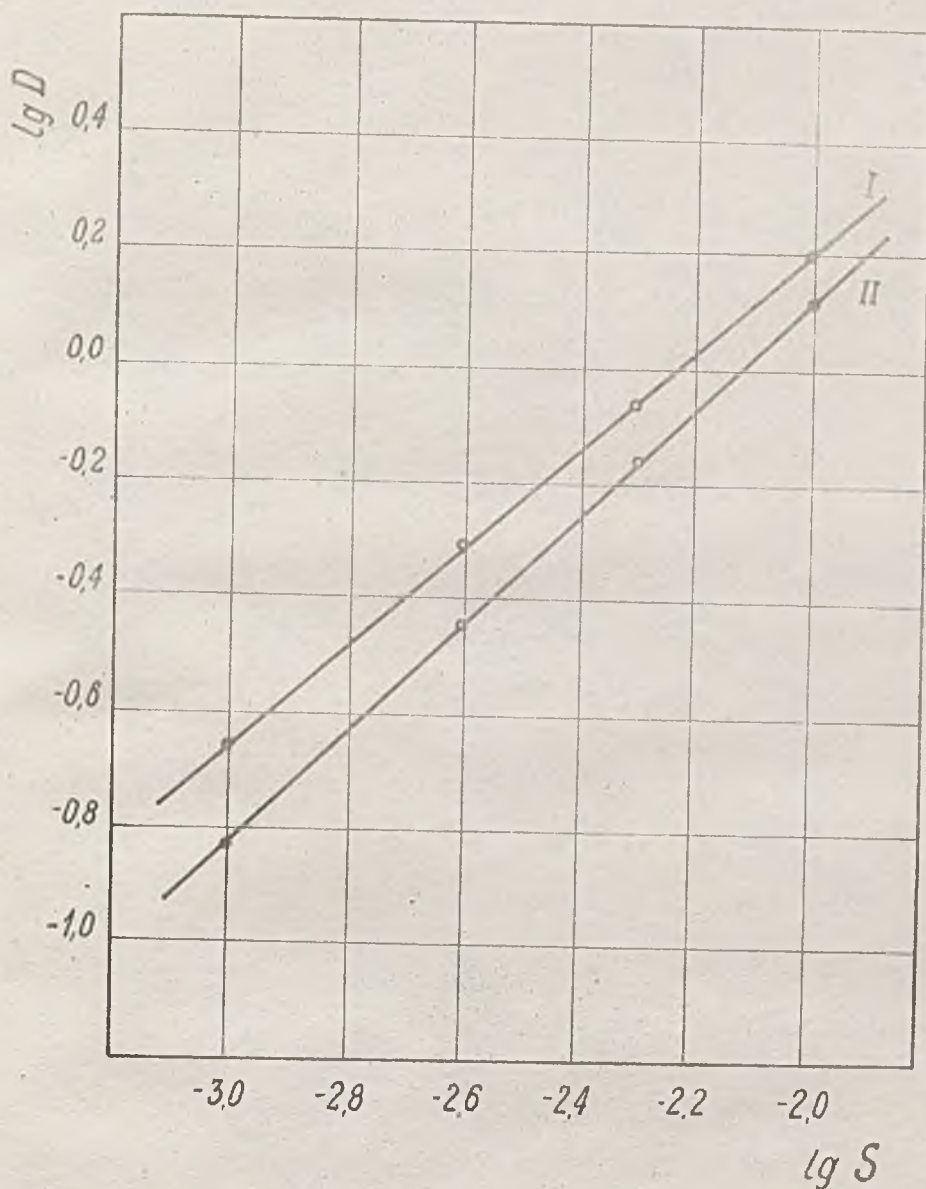
| Lp. | Stężenie TBF<br>początkowe $S_p$<br>mol/1000cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub> w stanie<br>równowagi<br>mol/1000 cm <sup>3</sup> |   | Współczynnik podziału<br>$D = \frac{[HInBr_4]_o}{[HInBr_4]_w}$ |
|-----|---|---|---|--|
|     |   | faza wodna<br>$[HInBr_4]_w \cdot 10^5$  | faza organiczna<br>$[HInBr_4]_o \cdot 10^5$ |  |
| 1   | 0,0010  | 1,74  | 0,38  | 0,22   |
| 2   | 0,0025  | 1,74  | 0,88  | 0,51   |
| 3   | 0,0050  | 1,74  | 1,45  | 0,83   |
| 4   | 0,0075  | 1,74  | 2,19  | 1,26   |
| 5   | 0,0100  | 1,74  | 2,81  | 1,62   |
| 6   | 0,0010  | 6,96  | 1,03  | 0,15   |
| 7   | 0,0025  | 6,96  | 2,57  | 0,37   |
| 8   | 0,0050  | 6,96  | 4,79  | 0,69   |
| 9   | 0,0075  | 6,96  | 6,54  | 0,94   |
| 10  | 0,0100  | 6,96  | 9,08  | 1,30   |





rys.3. Zależność stężenia kwasu bromowodorowego w warstwie organicznej w stanie równowagi od początkowego stężenia trój-n-butylowego

$$\begin{aligned}
 \text{I} - [\text{HBr}]_w &= 1,74 \cdot 10^{-5} \text{ mol/1000 cm}^3 \\
 \text{II} - [\text{HBr}]_w &= 6,96 \cdot 10^{-5} \text{ mol/1000 cm}^3
 \end{aligned}$$



Rys.4. Zależność współczynnika podziału kwasu bromowodorowego od stężenia wolnej trój-n-butylfosfiny ( S )

I -  $[HInBr_4]_w = 1,74 \cdot 10^{-5}$  mol, 1000 cm<sup>3</sup>

II -  $[HInBr_4]_w = 6,96 \cdot 10^{-5}$  mol, 1000 cm<sup>3</sup>

$$S = S_p - [HInBr_4]_o$$

S - stężenie wolnej trój-n-butylfosfiny mol, 1000 cm<sup>3</sup>

S<sub>p</sub> - stężenie początkowe trój-n-butylfosfiny mol, 1000 cm<sup>3</sup>

$[HInBr_4]_o$  - stężenie HInBr<sub>4</sub> w fazie organicznej w stanie równowagi mol, 1000 cm<sup>3</sup>



2.5. Podział kwasu bromoindowego między 6 molowym HBr a roztworami trój-n-butylofosfiny (TBF) w benzynie

Proces ekstrakcji kwasu bromoindowego trój-n-butylofosfiną można przedstawić równaniem:



Z powyższego równania można wyprowadzić wyrażenie na pozorną stałą równowagi, która przyjmie postać

$$K = \frac{[\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF}]_o}{[\text{H}^+]_w [\text{InBr}_4^-]_w [\text{TBF}]_o} \quad (42)$$

W celu wyznaczenia współczynników podziału oraz pozornych stałych równowagi dla kwasu bromoindowego oznaczono stężenia indu(III) w fazie wodnej i organicznej, stosując roztwory trój-n-butylofosfiny w benzynie i roztwory kwasu bromoindowego o różnych stężeniach.

Roztwory kwasu bromoindowego sporządzano z odpowiedniej ilości roztworu wzorcowego indu(III) i stężonego roztworu HBr tak, aby jego stężenie wynosiło 6 mol/1000 cm<sup>3</sup>.

Roztwory trój-n-butylofosfiny o stężeniach 0,020, 0,0025, 0,0050, 0,0075 i 0,0100 mol/1000 cm<sup>3</sup> sporządzano przez odważenie odpowiedniej ilości TBF (100%-owej) i rozcieńczenie w kolbie miarowej benzyną, a następnie wysycenie 6 M kwasem bromowodorowym.

Ekstrakcję i oznaczanie indu w fazie wodnej wykonywano w sposób podany w rozdziale 2.2. Stężenie indu w fazie organicznej obliczano z różnicy stężeń roztworu wyjściowego

i fazy wodnej w stanie równowagi. Wyniki zestawiono w tabelicy 4. Dane przedstawione w tabelicy 4 posłużyły do wykreślenia (ryc.5) zależności współczynnika podziału kwasu bromoindowego od początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4$  w fazie wodnej dla różnych stężeń ekstrahenta.

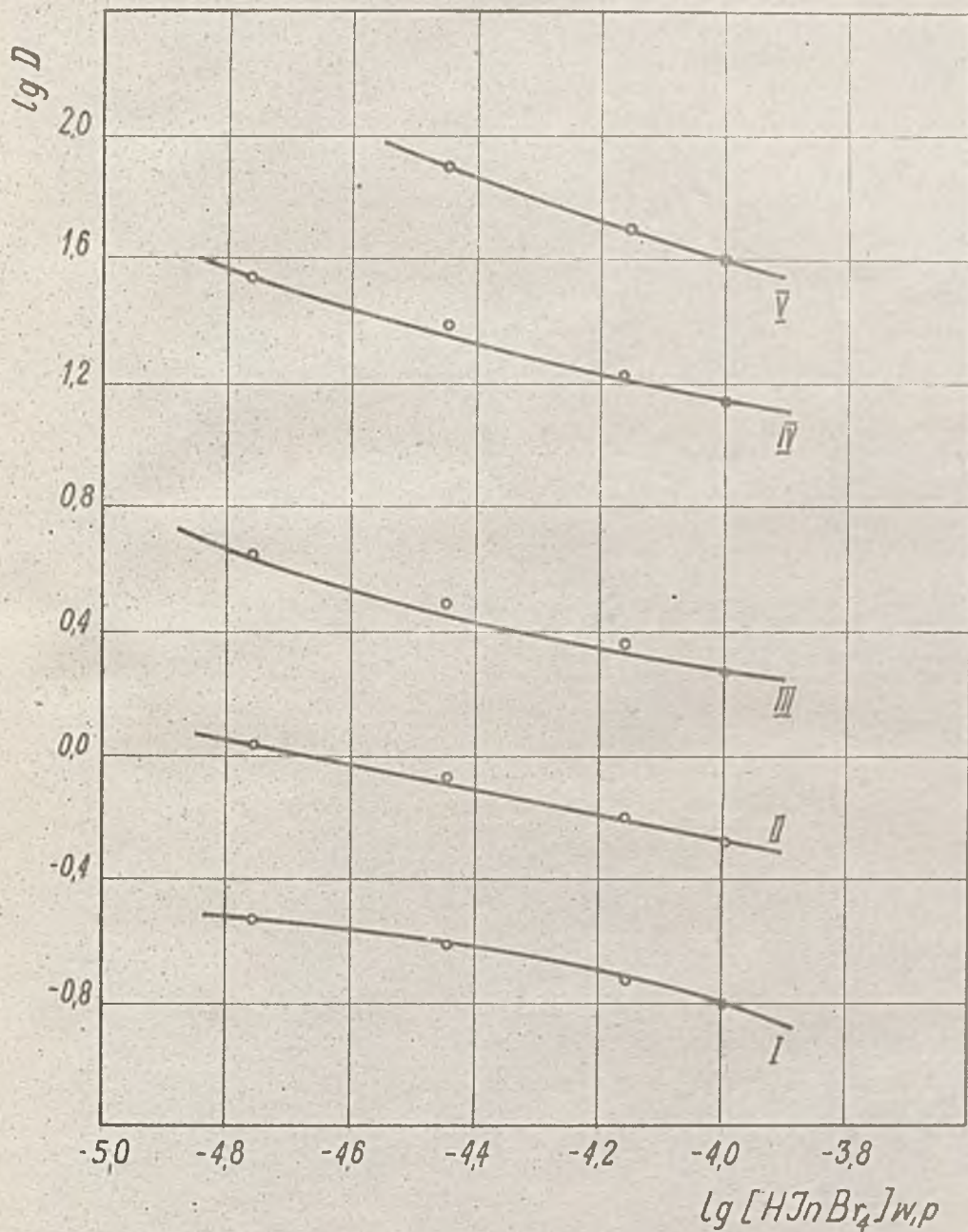
Z rysunku 5 widać, że współczynnik podziału kwasu bromoindowego warasta ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny. Wartość współczynnika podziału maleje natomiast ze wzrostem początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4$  w fazie wodnej.

Obliczone wartości posornych stałych równowagi procesu ekstrakcji  $K$  zmniejszają się ze wzrostem stężenia indu w fazie wodnej, a zwiększają się ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny.



Tablica 4. Ekstrakcja kwasu bromowodorowego w 6 molowym HBr roztworami trój-n-butylfosfiny w benzynie

| Lp | Stężenie $\text{HInBr}_4$ w fazie wodnej $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ |  | Stężenie $\text{HInBr}_4$ w fazie organicz. $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Stężenie trój-n-butylfosfiny początkowe TBP $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Współczynnik podziału $B = \frac{[\text{HInBr}_4]_o}{[\text{HInBr}_4]_w}$ | $K = \frac{[\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBP}]_o}{[\text{H}^+]_w [\text{InBr}_4^-]_w [\text{TBP}]_o}$ |
|----|---|--|--|--|---|---|
|    | początkowe $[\text{HInBr}_4]_{w,p} \cdot 10^5$                          | w stanie równowagi $[\text{HInBr}_4]_w \cdot 10^5$ |  |  |   |   |
| 1  | 1,74  | 1,36   | 0,38   | 0,0010   | 0,28  | 46,74   |
| 2  | 3,48  | 2,83   | 0,65   |  | 0,23  | 38,53   |
| 3  | 6,96  | 5,93   | 1,03   |  | 0,17  | 29,24   |
| 4  | 10,44   | 9,17   | 1,27   |  | 0,14  | 23,37   |
| 5  | 1,74  | 0,86   | 0,88   | 0,0025   | 1,03  | 68,44   |
| 6  | 3,48  | 1,92   | 1,56   |  | 0,81  | 54,50   |
| 7  | 6,96  | 4,39   | 2,57   |  | 0,59  | 39,43   |
| 8  | 10,44   | 6,93   | 3,51   |  | 0,51  | 34,25   |
| 9  | 1,74  | 0,29   | 1,45   | 0,0050   | 5,00  | 167,20  |
| 10 | 3,48  | 0,88   | 2,60   |  | 2,98  | 99,00   |
| 11 | 6,96  | 2,17   | 4,79   |  | 2,21  | 74,10   |
| 12 | 10,44   | 3,84   | 6,60   |  | 1,72  | 58,06   |
| 13 | 1,74  | 0,05   | 1,69   | 0,0075   | 33,80   | 752,7   |
| 14 | 3,48  | 0,14   | 3,34   |  | 23,85   | 532,5   |
| 15 | 6,96  | 0,42   | 6,54   |  | 15,57   | 349,2   |
| 16 | 10,44   | 0,71   | 9,73   |  | 13,70   | 308,4   |
| 17 | 1,74  | -  | 1,74   | 0,0100   | $\infty$  | -   |
| 18 | 3,48  | 0,05   | 3,43   |  | 68,60   | 1147,0  |
| 19 | 6,96  | 0,14   | 6,82   |  | 49,72   | 817,5   |
| 20 | 10,44   | 0,27   | 10,17  |  | 37,65   | 634,1   |



Rys.5. Zależność współczynnika podziału  $D$  kwasu bromoindowego od początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4$  w fazie wodnej dla różnych stężeń TBF w benzynie

I - 0,0010 mol/1000  $\text{cm}^3$   
 II - 0,0025 mol/1000  $\text{cm}^3$   
 III - 0,0050 mol/1000  $\text{cm}^3$

IV - 0,0075 mol/1000  $\text{cm}^3$   
 V - 0,0100 mol/1000  $\text{cm}^3$



## 2.6. Ekstrakcja indu(III) w obecności jonów cynku jako makroskładnika

Ind jako izomorficzna domieszka jest między innymi składnikiem wielu blend cynkowych, w których zawartość jego waha się między ilością śladową a zawartością dochodzącą do 0,1 %. Poniżej przedstawiono badania nad ekstrakcją indu(III), którego ilość w stosunku do obecnego w roztworze cynku(II) wynosiła od 0,083 do 0,166 %.

Poddawano ekstrakcji roztwory zawierające 2,4,6 i 8  $\mu\text{g}$   $\text{In}^{3+}/\text{cm}^3$  oraz zmienne ilości makroskładnika występującego w nadmiarze około 1200, 1000, 800 i 600-krotnym. Ekstrahentami były roztwory trój-n-butylfosfiny w benzynie o stężeniach 0,050, 0,025 i 0,010 mol/1000  $\text{cm}^3$ , które uprzednio wysycano 6 molowym roztworem kwasu bromowodorowego.

### Sporządzenie roztworów wyłściowych

Roztwór wzorcowy indu(III) o stężeniu 1000  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  otrzymano przez rozтворzenie odpowiedniej ilości metalicznego indu o zawartości 99,999% In w kwasie bromowodorowym. Następnie przez rozcieńczanie roztworu wzorcowego wodą sporządzano roztwory o stężeniu 20  $\mu\text{g}$   $\text{In}^{3+}/\text{cm}^3$  i 50  $\mu\text{g}$   $\text{In}^{3+}/\text{cm}^3$ .

Roztwór wzorcowy cynku(II) o stężeniu 0,048 g  $\text{Zn}^{2+}/\text{cm}^3$  otrzymywano przez rozтворzenie odważonej ilości metalicznego cynku spektralnie czystego w stechiometrycznej ilości kwasu bromowodorowego i rozcieńczanie wodą. Z roztworu wzorcowego otrzymano przez rozcieńczanie odpowiedniej jego ilości roztwór o stężeniu 0,012 g  $\text{Zn}^{2+}/\text{cm}^3$ .

Z roztworów tych, przez odmierzenie potrzebnej ich ilości i uzupełnienie stężonym kwasem bromowodorowym, otrzymano roztwory indu(III) i cynku(II) w 6 molowym HBr, które poddawano ekstrakcji.

#### Wykonanie ekstrakcji

Dla wszystkich badanych roztworów tok postępowania był taki sam. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze  $18 \pm 1^{\circ}\text{C}$  w kalibrowanych rozdzielaczach. Jednakowe objętości badanego roztworu oraz ekstrahenta wytrząsano przez 15 minut. W osobnej serii pomiarów określono czas niezbędny do ustalenia się równowagi i stwierdzono, że następuje to w ciągu 7 - 8 minut. Zaobserwowano również, że korzystne jest wyyczenie ekstrahenta kwasem bromowodorowym, gdyż nie zmieniają się wówczas objętości faz.

#### Wykonanie oznaczenia

Stężenie indu(III) w fazie kwasowej w stanie równowagi oznaczano kolorymetrycznie przy użyciu 5,7-dibromo-8-hydrokychinolinylu metodą opisaną w rozdziale 2.2.

Stężenie cynku(II) oznaczano metodą miareczkowania kompleksometrycznego przy pomocy dwusodowej soli EDTA o stężeniu 0,01 M w obecności sproszkowanej mieszaniny czerni eriochromowej T z chlorkiem sodowym w stosunku 1:100 /204,205/. Miareczkowanie przeprowadzano w roztworze zawierającym bufor amonowy przygotowany w sposób następujący: 54 g chlorku amonowego rozpuszczono w  $200\text{ cm}^3$  wody, dodano  $250\text{ cm}^3$  25% roztworu amoniaku i rozcieńczono wodą redestylowaną do objętości  $1000\text{ cm}^3$ .



5 cm<sup>3</sup> badanego roztworu zawierającego cynk(II) umieszczono w kolbie Erlensmeyera i wolno odparowano do sucha. Suchą pozostałość dokładnie swilano wodą i pozostawiano na okres 1 godziny, następnie dodawano 5 cm<sup>3</sup> buforu amonowego, wakałnik i miareczkowano 0,01 M roztworem wersenianu dwusodowego.

Uprzednio przeprowadzono w ten sposób szereg prób oznaczania cynku w 6 molowych roztworów kwasu bromowodorowego zawierających w objętości 5 cm<sup>3</sup> od 0,005 do 0,048 g Zn(II). Dokładność otrzymanych wyników wynosiła  $\pm 0,3\%$ .

Stężenie indu(III) oraz cynku(II) w fazie organicznej w stanie równowagi obliczono z różnicy stężeń tych składników w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Otrzymane wyniki zebrano w tablicach 5,6,7 i przedstawiono graficznie na rysunkach 6,7,8.

Na podstawie tych danych obliczono procent ekstrakcji i współczynniki podziału dla indu(III) i cynku(II) oraz współczynnik rozdzielenia  $\beta/206/$ , zwany również współczynnikiem selektywności lub stopniem rozdzielenia.

Współczynnik rozdzielenia określa efekt separacji dwóch pierwiastków i orientuje o stopniu trudności przebiegu ekstrakcji. Jeżeli  $\beta = 1$  wówczas rozdział substancji metodą ekstrakcji jest niemożliwy do przeprowadzenia, selektywność równa się zero. Wartość współczynnika rozdzielenia zbliża się do jedności ze wzrostem podobieństwa budowy chemicznej rozdzielanych substancji. Dla celów praktycznych konieczne jest spełnienie warunku  $\beta < 1$ . Dla niektórych tylko



układów współczynnik rozdziału jest wielkością stałą, w miarę zmiany zmienia się pod wpływem tych parametrów, które decydują o wielkości współczynnika podziału.

Na podstawie zależności między współczynnikiem rozdzielania, a współczynnikiem podziału,  $\beta$  można przedstawić w następujący sposób:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{c_{o_1}}{c_{w,p_1}} : \frac{c_{o_2}}{c_{w,p_2}} = \left[ \frac{c_1}{c_2} \right]_o : \left[ \frac{c_1}{c_2} \right]_{w,p} \quad (43)$$

Współczynnik rozdzielania wskazuje ile razy zmienia się stosunek równoważnych stężeń dwóch pierwiastków w fazie organicznej w porównaniu z takim samym stosunkiem w fazie wodnej.

Przy obliczaniu współczynnika  $\beta$  należy uwzględnić wartości współczynnika  $D$  otrzymane w procesie ekstrakcji z roztworów zawierających obydwa pierwiastki, gdyż w przypadku podstawienia wartości  $D$  otrzymanych dla ekstrakcji z roztworów zawierających jeden pierwiastek otrzymuje się nieprawidłowe wielkości  $\beta$ .

#### Omówienie wyników

Krzywe przedstawione na rysunku 6, 7 i 8 ilustrujące zależność współczynnika rozdzielania od początkowego stosunku stężeń Zn(II) i In(III) posiadają podobny kształt w badanym zakresie stężeń aktywnego ekstrahenta.

Dla największego stężenia trój-*n*-butylofosfiny (0,05 M) krzywe przebiegają prawie równolegle; ze wzrostem stężenia In(III) otrzymuje się korzystniejszy współczynnik rozdzielania. Niżej przybliżera on dosyć wysokie wartości w porówna-



nia z wynikami przedstawionymi na rys. 7 i 8.

Z danych zamieszczonych w tablicach 5, 6 i 7 wynika, że procent ekstrakcji jonów cynku zwiększa się ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny, przy czym wzrost ten jest szczególnie wyraźny dla największego stężenia TBF (0,05 M) i wynosi od około 26 do 45 %. Ind(III) w badanym zakresie stężeń całkowicie ekstrahuje się 0,05 i 0,025 molowymi roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie, a 0,01 molowymi w 80 - 100 %.

Ze wzrostem stężenia jonów indu obserwuje się obniżanie wartości współczynnika rozdzielania, wyjątek stanowi krzywa IV na rys. 7, odpowiadająca największemu stężeniu indu(III) w roztworze wyjściowym.

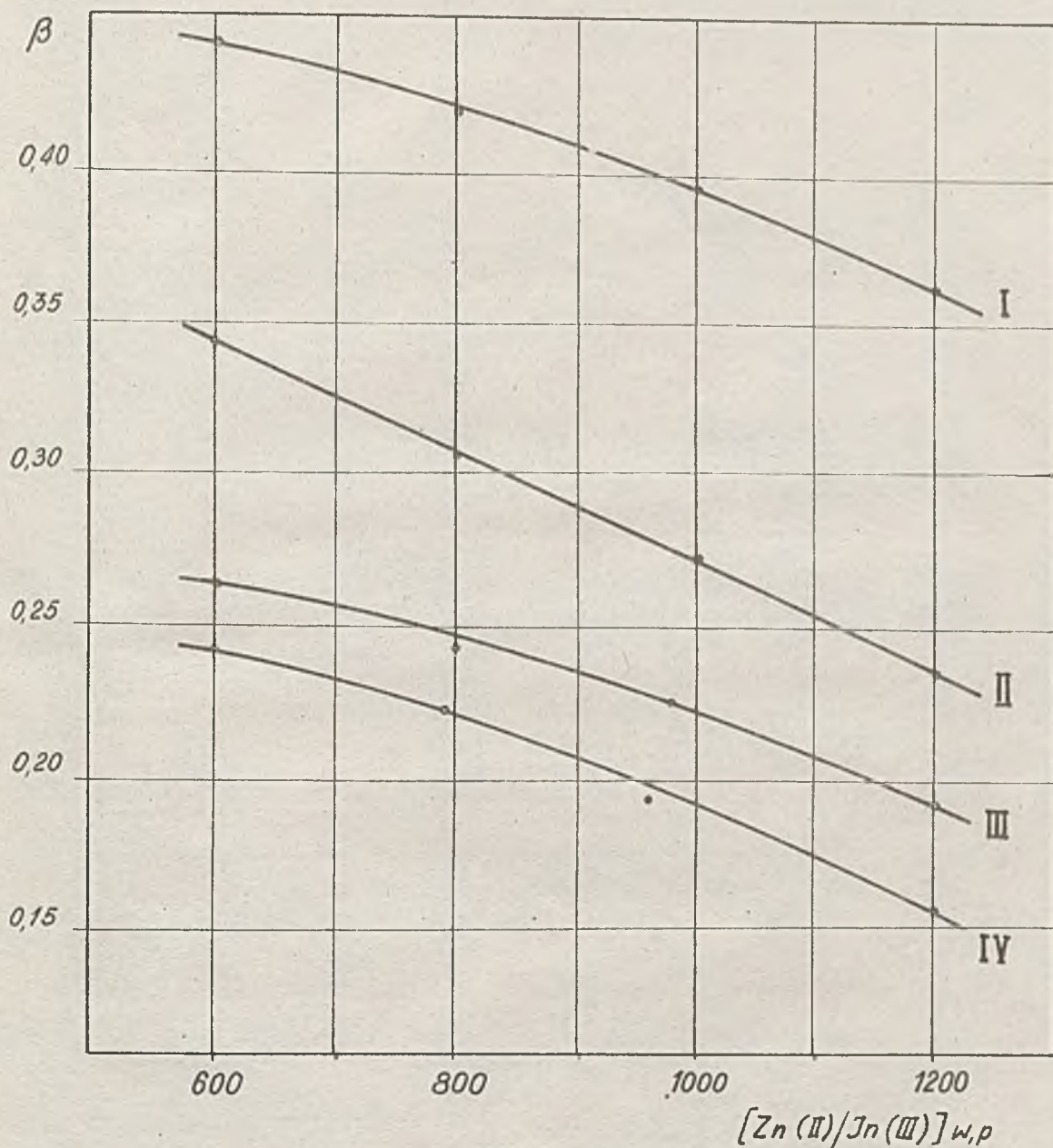
Z porównania wartości współczynników rozdzielania zamieszczonych w tablicach 5, 6 i 7 wynika, że najlepsze rozdzielanie jonów indu od jonów cynku następuje podczas ekstrakcji 0,01 molowym roztworem trój-n-butylofosfiny, jednak nie cały ind(III) przechodzi wtedy do warstwy organicznej.

Tablica 5. Ekstrakcja indu/III/ w obecności cynku/II/. Ekstrahent: 0,05 M roztwór TBE w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe                       |   | Stosunek stężeń $\frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ | Stężenie w stanie równowagi             |   |   |   | % ekstrakcji Zn | Współczynnik podziału $D_{Zn}$ | Współczynnik rozdziału $\beta = \frac{[Zn]_o}{[In]_o} / \frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ |
|-----|---|---|---|---|---|---|---|-----------------|--------------------------------|--|
|     | [In] <sub>w,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w,p</sub><br>ng/cm <sup>3</sup> |   | faza wodna                              |   | f. organiczna                           |   |                 |                                |  |
|     | [In] <sub>w,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w,p</sub><br>ng/cm <sup>3</sup> |   | [In] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w</sub><br>ng/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o</sub><br>ng/cm <sup>3</sup> |                 |                                |  |
| 1   | 2,0                                       | 2,4                                       | 1200  | -                                       | 1,53                                    | 2,0                                     | 0,87                                    | 39,25           | 0,569                          | 0,362  |
| 2   | 2,0                                       | 2,0                                       | 1000  | -                                       | 1,21                                    | 2,0                                     | 0,79                                    | 39,50           | 0,653                          | 0,395  |
| 3   | 2,0                                       | 1,6                                       | 800   | -                                       | 0,93                                    | 2,0                                     | 0,87                                    | 41,87           | 0,720                          | 0,419  |
| 4   | 2,0                                       | 1,2                                       | 600   | -                                       | 0,67                                    | 2,0                                     | 0,53                                    | 44,17           | 0,791                          | 0,442  |
| 5   | 4,0                                       | 4,8                                       | 1200  | -                                       | 3,07                                    | 4,0                                     | 1,13                                    | 23,54           | 0,308                          | 0,235  |
| 6   | 4,0                                       | 3,9                                       | 975   | -                                       | 2,51                                    | 4,0                                     | 1,09                                    | 27,95           | 0,398                          | 0,279  |
| 7   | 4,0                                       | 3,2                                       | 800   | -                                       | 2,22                                    | 4,0                                     | 0,96                                    | 30,62           | 0,441                          | 0,306  |
| 8   | 4,0                                       | 2,4                                       | 600   | -                                       | 1,58                                    | 4,0                                     | 0,82                                    | 34,17           | 0,519                          | 0,342  |
| 9   | 6,0                                       | 7,2                                       | 1200  | -                                       | 5,82                                    | 6,0                                     | 1,38                                    | 19,17           | 0,237                          | 0,192  |
| 10  | 6,0                                       | 5,8                                       | 966   | -                                       | 4,77                                    | 6,0                                     | 1,33                                    | 22,03           | 0,297                          | 0,229  |
| 11  | 6,0                                       | 4,8                                       | 800   | -                                       | 3,62                                    | 6,0                                     | 1,19                                    | 24,58           | 0,326                          | 0,246  |
| 12  | 6,0                                       | 3,6                                       | 600   | -                                       | 2,63                                    | 6,0                                     | 0,95                                    | 26,39           | 0,358                          | 0,264  |
| 13  | 8,0                                       | 9,6                                       | 1200  | -                                       | 8,00                                    | 8,0                                     | 1,51                                    | 15,73           | 0,187                          | 0,157  |
| 14  | 8,0                                       | 7,7                                       | 962,5   | -                                       | 6,21                                    | 8,0                                     | 1,49                                    | 19,35           | 0,240                          | 0,193  |
| 15  | 8,0                                       | 6,3                                       | 787,5   | -                                       | 4,90                                    | 8,0                                     | 1,40                                    | 22,32           | 0,286                          | 0,222  |
| 16  | 8,0                                       | 4,8                                       | 600   | -                                       | 3,64                                    | 8,0                                     | 1,16                                    | 24,17           | 0,319                          | 0,242  |

IV III II I





Rys.6. Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)

Ekstrahent: 0,05 M trój-n-butylofosfina w benzenie

Zależność współczynnika rozdziału  $\beta = \frac{[Zn(II), In(III)]_{org}}{[Zn(II), In(III)]_{w,p}}$

I - 2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

III - 6  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

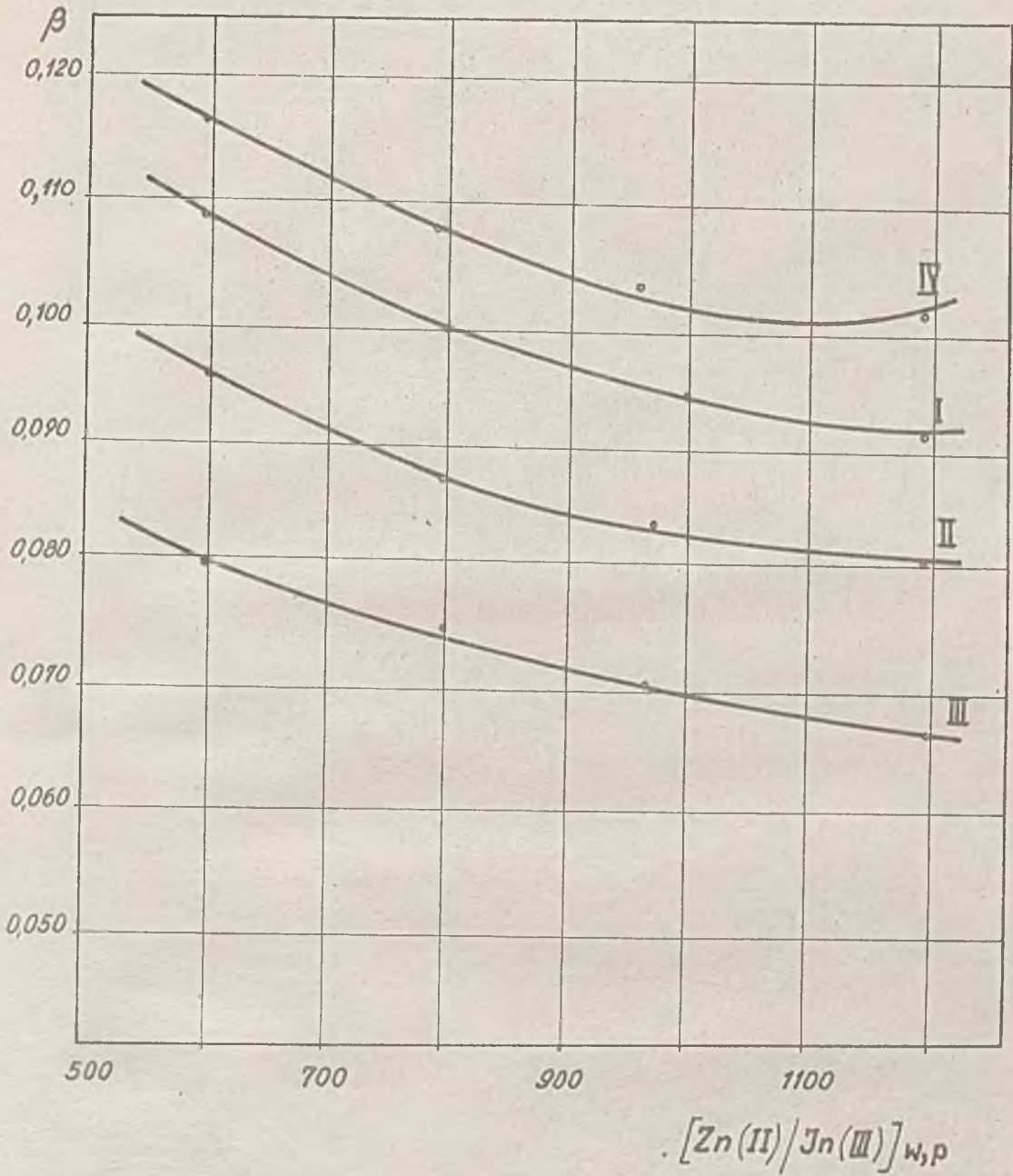
II - 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

IV - 8  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

Tablica 6. Ekstrakcja indu/III/ w obecności cynku/II/. Ekstrahent: 0,025 M TBP w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe |                     | Stosunek stężeń $\frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ | Stężenie w stanie równowagi |                    |                    |                   | % ekstrakcji Zn | Współczynnik podziału $D_{Zn}$ | Współczynnik rozdziału $\beta = \frac{[Zn]_o}{[In]_o} / \frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ |
|-----|---------------------|---------------------|---|-----------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|-----------------|--------------------------------|--|
|     | [In] <sub>w,p</sub> | [Zn] <sub>w,p</sub> |   | faza wodna                  |                    | f. organiczna      |                   |                 |                                |  |
|     | ug/cm <sup>3</sup>  | ng/cm <sup>3</sup>  |   | [In] <sub>w</sub>           | [Zn] <sub>w</sub>  | [In] <sub>o</sub>  | [Zn] <sub>o</sub> |                 |                                |  |
|     |                     |                     | ug/cm <sup>3</sup>                              | ng/cm <sup>3</sup>          | ug/cm <sup>3</sup> | ng/cm <sup>3</sup> |                   |                 |                                |  |
| 1   | 2,0                 | 2,4                 | 1200  | -                           | 2,18               | 2,0                | 0,22              | 9,17            | 0,101                          | 0,0917   |
| 2   | 2,0                 | 2,0                 | 1000  | -                           | 1,81               | 2,0                | 0,19              | 9,50            | 0,105                          | 0,0950   |
| 3   | 2,0                 | 1,6                 | 800   | -                           | 1,44               | 2,0                | 0,16              | 10,00           | 0,111                          | 0,100  |
| 4   | 2,0                 | 1,2                 | 650   | -                           | 1,67               | 2,0                | 0,13              | 10,83           | 0,121                          | 0,108  |
| 5   | 4,0                 | 4,8                 | 1200  | -                           | 4,41               | 4,0                | 0,39              | 8,12            | 0,0884                         | 0,0812   |
| 6   | 4,0                 | 3,9                 | 975   | -                           | 3,57               | 4,0                | 0,33              | 8,48            | 0,0924                         | 0,0848   |
| 7   | 4,0                 | 3,2                 | 800   | -                           | 2,92               | 4,0                | 0,28              | 8,75            | 0,0950                         | 0,0875   |
| 8   | 4,0                 | 2,4                 | 600   | -                           | 2,17               | 4,0                | 0,23              | 8,58            | 0,105                          | 0,0960   |
| 9   | 6,0                 | 7,2                 | 1200  | -                           | 6,72               | 6,0                | 0,48              | 6,87            | 0,0714                         | 0,0687   |
| 10  | 6,0                 | 5,8                 | 966   | -                           | 5,39               | 6,0                | 0,41              | 7,07            | 0,0761                         | 0,0707   |
| 11  | 6,0                 | 4,8                 | 800   | -                           | 4,44               | 6,0                | 0,36              | 7,50            | 0,0911                         | 0,0750   |
| 12  | 6,0                 | 3,6                 | 600   | -                           | 3,31               | 6,0                | 0,29              | 8,08            | 0,0875                         | 0,0805   |
| 13  | 8,0                 | 9,6                 | 1200  | -                           | 8,62               | 8,0                | 0,98              | 10,21           | 0,114                          | 0,102  |
| 14  | 8,0                 | 7,7                 | 962,5   | -                           | 6,90               | 8,0                | 0,80              | 10,39           | 0,116                          | 0,104  |
| 15  | 8,0                 | 6,3                 | 787,5   | -                           | 5,62               | 8,0                | 0,68              | 10,79           | 0,121                          | 0,108  |
| 16  | 8,0                 | 4,8                 | 600   | -                           | 4,24               | 8,0                | 0,56              | 11,67           | 0,132                          | 0,117  |





Rys.7. Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)

Ekstrahent: 0,025 l. trój-n-butylfosfiny w benzenie

Zależność współczynnika rozdzielenia  $\beta = [Zn(II), In(III)] / [Zn(II)/In(III)]_{w,p}$  od stosunku  $[Zn(II)/In(III)]_{w,p}$

I - 2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

III - 6  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

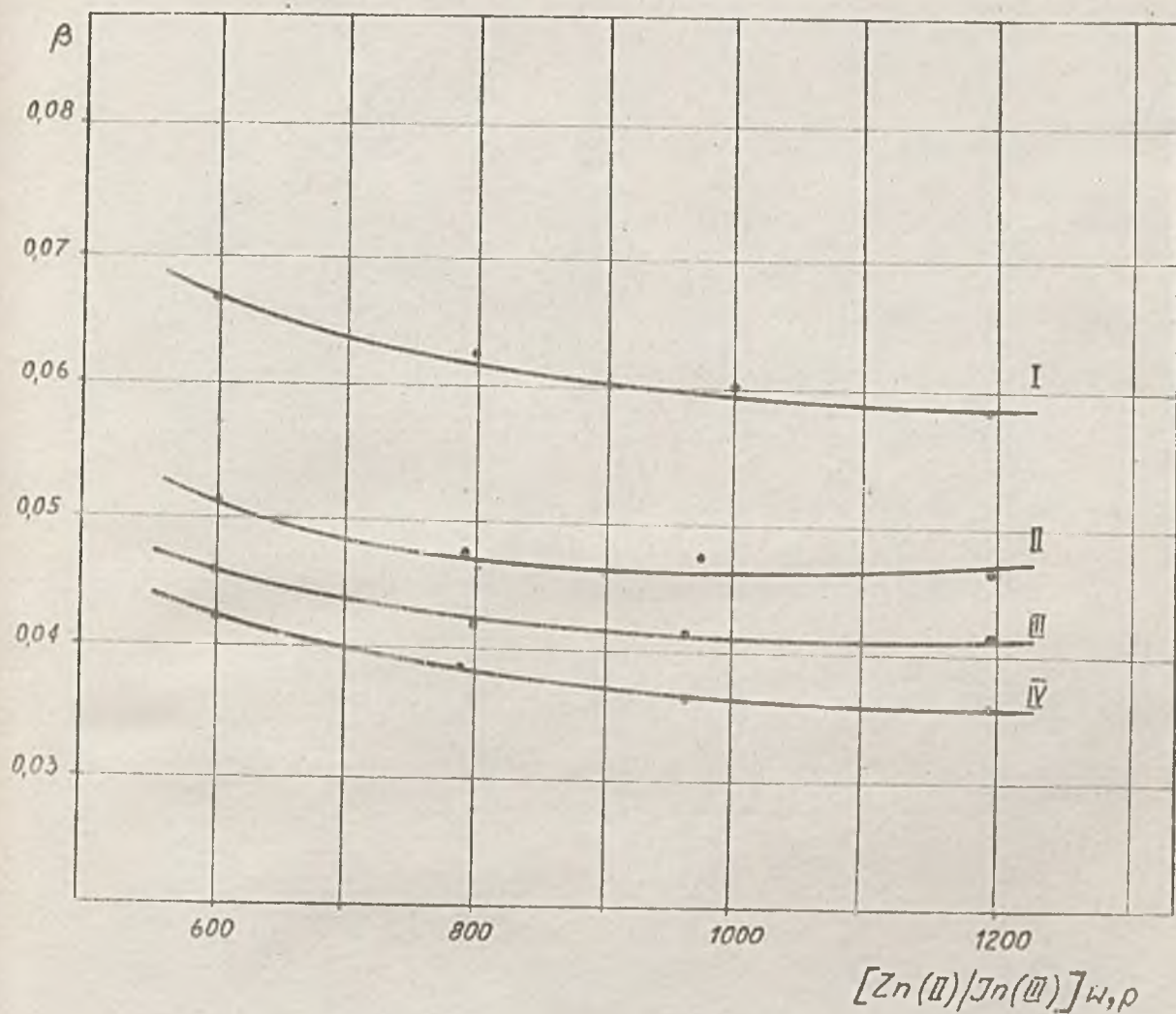
II - 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

IV - 8  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

Tablica 7. Ekstrakcja indu/III/ w obecności cyanka/II/. Ekstrahent: 0,01 M TBP w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe                |                                    | Stosunek stężeń $\frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ | Stężenie w stanie równowagi    |                                |                                |                                | % ekstrakcji |      | Współczynnik podziału |                 | Współczynnik rozdziału $\beta = \frac{[Zn]_{o}}{[In]_{o}} / \frac{[Zn]_{w,p}}{[In]_{w,p}}$ |
|-----|------------------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|------|-----------------------|-----------------|--|
|     | $[In]_{w,p}$<br>μg/cm <sup>3</sup> | $[Zn]_{w,p}$<br>mg/cm <sup>3</sup> |   | faza wodna                     |                                | f. organiczna                  |                                | In           | Zn   | D <sub>In</sub>       | D <sub>Zn</sub> |  |
|     |                                    |                                    |   | $[In]_w$<br>μg/cm <sup>3</sup> | $[Zn]_w$<br>mg/cm <sup>3</sup> | $[In]_o$<br>μg/cm <sup>3</sup> | $[Zn]_o$<br>mg/cm <sup>3</sup> |              |      |                       |                 |  |
| 1   | 2,0                                | 2,4                                | 1200  | -                              | 2,26                           | 2,0                            | 0,14                           | 100          | 5,83 | 0,0619                | 0,0583          |  |
| 2   | 2,0                                | 2,0                                | 1000  | -                              | 1,88                           | 2,0                            | 0,12                           | 100          | 6,00 | 0,0638                | 0,0600          |  |
| 3   | 2,0                                | 1,6                                | 800   | -                              | 1,50                           | 2,0                            | 0,10                           | 100          | 6,25 | 0,0667                | 0,0625          |  |
| 4   | 2,0                                | 1,2                                | 600   | -                              | 1,12                           | 2,0                            | 0,08                           | 100          | 6,67 | 0,0714                | 0,0667          |  |
| 5   | 4,0                                | 4,8                                | 1200  | 0,4                            | 4,60                           | 3,6                            | 0,20                           | 99,00        | 4,17 | 9,00                  | 0,0435          | 0,0462   |
| 6   | 4,0                                | 3,9                                | 975   | 0,3                            | 3,73                           | 3,7                            | 0,17                           | 92,50        | 4,36 | 12,3                  | 0,0456          | 0,0471   |
| 7   | 4,0                                | 3,2                                | 800   | 0,2                            | 3,06                           | 3,8                            | 0,14                           | 95,00        | 4,37 | 19,0                  | 0,0458          | 0,0460   |
| 8   | 4,0                                | 2,4                                | 600   | 0,1                            | 2,28                           | 3,9                            | 0,12                           | 97,50        | 5,00 | 39,0                  | 0,0526          | 0,0513   |
| 9   | 6,0                                | 7,2                                | 1200  | 0,9                            | 6,05                           | 5,1                            | 0,25                           | 85,00        | 3,47 | 5,67                  | 0,0360          | 0,0408   |
| 10  | 6,0                                | 5,8                                | 966   | 0,7                            | 5,59                           | 5,3                            | 0,21                           | 88,33        | 3,62 | 7,57                  | 0,0376          | 0,0410   |
| 11  | 6,0                                | 4,8                                | 800   | 0,6                            | 4,62                           | 5,4                            | 0,18                           | 90,00        | 3,75 | 9,00                  | 0,0390          | 0,0416   |
| 12  | 6,0                                | 3,6                                | 600   | 0,5                            | 3,45                           | 5,5                            | 0,15                           | 91,67        | 4,17 | 11,0                  | 0,0435          | 0,0455   |
| 13  | 8,0                                | 9,6                                | 1200  | 1,4                            | 9,32                           | 6,6                            | 0,28                           | 82,50        | 2,92 | 4,71                  | 0,0300          | 0,0353   |
| 14  | 8,0                                | 7,7                                | 962,5   | 1,1                            | 7,46                           | 6,9                            | 0,24                           | 86,25        | 3,12 | 6,27                  | 0,0322          | 0,0362   |
| 15  | 8,0                                | 6,3                                | 787,5   | 1,0                            | 6,09                           | 7,0                            | 0,21                           | 87,50        | 3,33 | 7,00                  | 0,0345          | 0,0381   |
| 16  | 8,0                                | 4,8                                | 600   | 0,9                            | 4,62                           | 7,1                            | 0,18                           | 88,75        | 3,75 | 7,89                  | 0,0390          | 0,0421   |





Rys. 8. Ekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)  
 Ekstrahent: 0,01 l. trój-n-butylofosfiny w benzynie  
 Zależność współczynnika rozdziału

$$\beta = \frac{[Zn(II), In(III)]}{[Zn(II)/In(III)]_{w,p}}$$

od stosunku  $[Zn(II)/In(III)]_{w,p}$

- |  |   |
|--|---|
| I - 2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ In(III)  | III - 6 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ In(III) |
| II - 4 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ In(III) | IV - 8 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ In(III)  |

## 2.7. Reekstrakcja wodą fazy organicznej zawierającej $\text{In(III)}$

Przeprowadzone próby reekstrakcji jonów indu wodą z fazy organicznej zawierającej kompleks trój-n-butylofosfiny z kwasem bromowodowym wykazały, że w badanym zakresie stężeń indu po jednokrotnej reekstrakcji około 70-90 %  $\text{In(III)}$  przechodzi do fazy wodnej. Faza wodna może być ponownie wykorzystana do reekstrakcji śliskich porcji fazy organicznej, przy czym ilość indu( $\text{III}$ ) przechodzącego do fazy wodnej wynosiła od 70-90 %.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość segregowania indu( $\text{III}$ ) w roztworze wodnym drogą reekstrakcji.

Procesowi reekstrakcji poddawano fazy organiczne o znanym stężeniu  $\text{In}^{3+}$ , otrzymane po ekstrakcji  $\text{HInBr}_4$  roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie o stężeniach 0,05, 0,025, i 0,01 M z 6 molowego kwasu bromowodorowego.

### Wykonanie reekstrakcji

5  $\text{cm}^3$  fazy organicznej wytrząsano przez 15 minut z 7,5  $\text{cm}^3$  wody w kalibrowanych rozdzielaczach, w temperaturze  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ . W osobnej serii pomiarów określono czas niezbędny do ustalenia się równowagi. Doświadczenia wykazały, że równowaga w poszczególnych układach ustala się w ciągu 8-9 minut.

Stężenie jonów indu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano 5,7-dibromo-8-hydroksychinoliną, metodą opisaną w rozdziale 2.2.

Stężenie indu( $\text{III}$ ) w fazie organicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń indu w fazie organicznej



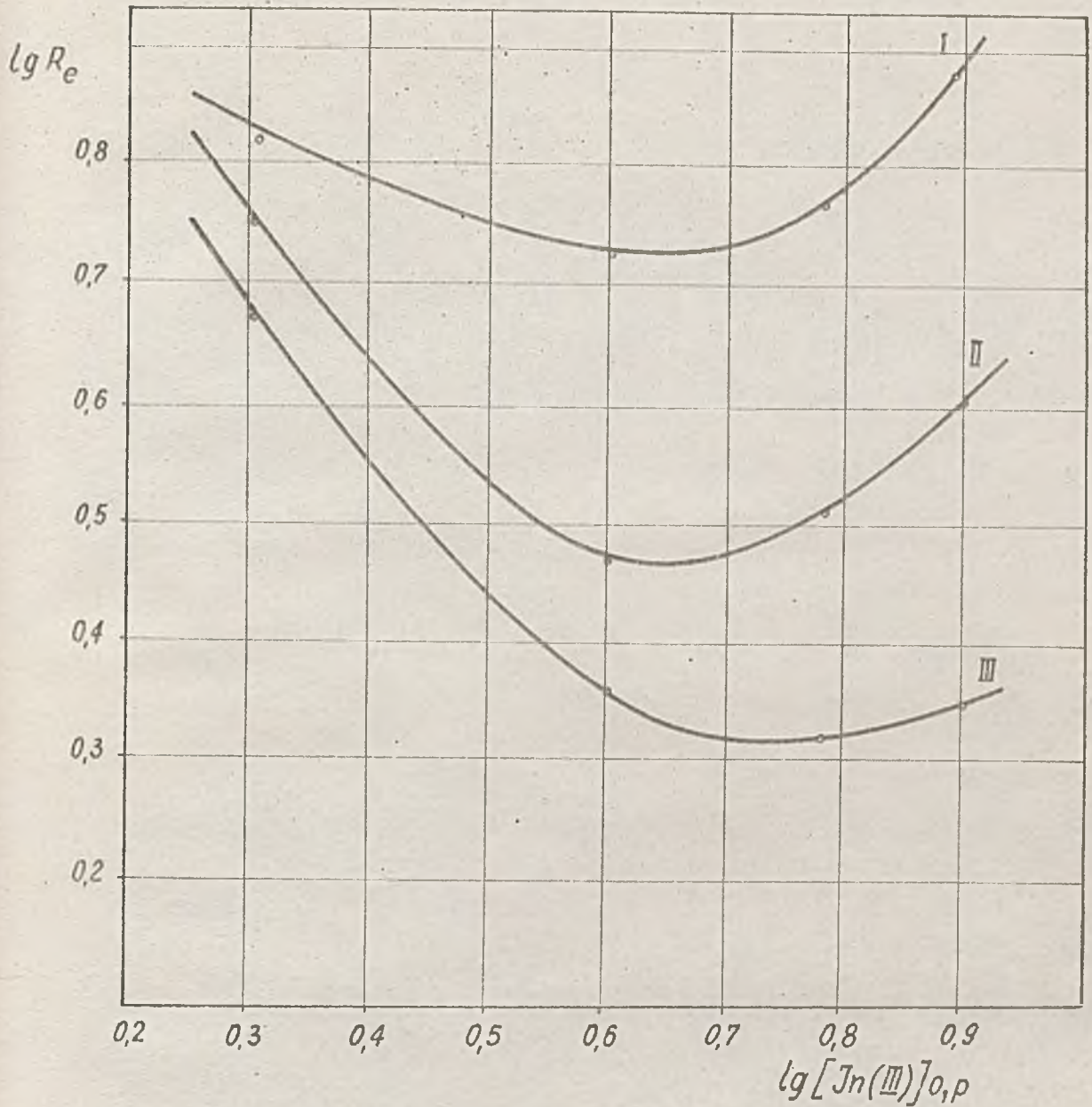
przed reekstrakcją i w fazie wodnej w stanie równowagi. Wyniki zestawiono w tabelicy 8 i na rys. 9.

Na podstawie uzyskanych wyników z przeprowadzonych reekstrakcji mikroilości indu(III) wodą można stwierdzić, że na wielkość współczynnika reekstrakcji wpływa przede wszystkim stężenie trój-n-butylofosfiny w fazie organicznej. Dla najmniejszego badanego stężenia indu ( $2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ) procent reekstrakcji należał w niewielkim stopniu od stężenia TBP. Dla wyższych stężeń indu daje się zauważyć wyraźny wzrost współczynnika reekstrakcji podczas kontaktu z wodą fazy organicznej o mniejszym stężeniu aktywnego ekstrahenta.

Tablica 8. Reekstrakcja indu/III/ wodą z ekstraktów trój-n-butylofosfiny /TBP/ w benzynie

| Lp. | Stężenie TBP początkowe<br>mol/1000 cm <sup>3</sup> | [In] <sub>o,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | %<br>reekstrakcji | $R_e = \frac{[In]_w}{[In]_o}$ |
|-----|---|---|---|---|-------------------|-------------------------------|
| 1   | 0,050   | 2   | 0,35                                    | 1,65                                    | 82,50             | 4,71                          |
| 2   | 0,050   | 4   | 1,21                                    | 2,79                                    | 69,75             | 2,30                          |
| 3   | 0,050   | 6   | 1,93                                    | 4,07                                    | 67,63             | 2,11                          |
| 4   | 0,050   | 8   | 2,46                                    | 5,54                                    | 69,25             | 2,25                          |
| 5   | 0,025   | 2   | 0,30                                    | 1,70                                    | 85,00             | 5,56                          |
| 6   | 0,025   | 4   | 1,01                                    | 2,99                                    | 74,75             | 2,96                          |
| 7   | 0,025   | 6   | 1,26                                    | 4,72                                    | 78,66             | 3,69                          |
| 8   | 0,025   | 8   | 1,58                                    | 6,42                                    | 80,25             | 4,06                          |
| 9   | 0,010   | 2   | 0,26                                    | 1,74                                    | 87,00             | 6,69                          |
| 10  | 0,010   | 3,95                                      | 0,62                                    | 3,33                                    | 84,30             | 5,37                          |
| 11  | 0,010   | 5,89                                      | 0,86                                    | 5,03                                    | 85,39             | 5,85                          |
| 12  | 0,010   | 7,84                                      | 0,90                                    | 6,94                                    | 88,52             | 7,71                          |





Rys.9. Reekstrakcja indu wodą z ekstraktów trój-n-butyllofosfiny w benzenie  
Zależność współczynnika reekstrakcji indu(III) od początkowego stężenia In(III) w fazie organicznej dla różnych stężeń TBF w benzenie

- I - 0,010 mol/1000 cm<sup>3</sup>
- II - 0,025 mol/1000 cm<sup>3</sup>
- III - 0,050 mol/1000 cm<sup>3</sup>

## 2.8. Reekstrakcja wodą fazy organicznej zawierającej jony indu i cynku

Zbadano reekstrakcję indu(III) i cynku(II) do wody z fazy organicznej otrzymanej po ekstrakcji tych pierwiastków z roztworów 6 molowego kwasu bromowodorowego.

Roztworami wyjściowymi były roztwory trój-n-butylfosfiny w benzynie o stężeniu 0,050, 0,025 i 0,010 M zawierające od 2 do 8  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  indu(III) oraz od 0,08 do 1,51  $\text{mg}/\text{cm}^3$  cynku(II).

### Wykonanie reekstrakcji

5  $\text{cm}^3$  fazy organicznej wytrząsane przez 15 minut z 7,5  $\text{cm}^3$  wody. W serii prób stwierdzono, że równowaga w układzie ekstrakcyjnym ustala się w ciągu 9 - 10 minut.

Stężenie jonów indu w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano 5,7-dibromo-8-hydroksychinoliną w sposób opisany w rozdziale 2.2.

Stężenie jonów cynku w fazie wodnej w stanie równowagi oznaczano metodą miareczkowania kompleksometrycznego wersenianem dwusodowym przedstawioną w rozdz. 2.6.

Stężenie jonów indu i cynku w fazie organicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń tych pierwiastków w fazie organicznej przed reekstrakcją i w fazie wodnej w stanie równowagi.

### Omówienie wyników

Otrzymane wyniki zebrano w tablicach 9,10 o 11, a na podstawie tych wyników obliczono procent reekstrakcji,



współczynniki reekstrakcji dla makro i mikroskładnika oraz współczynnik rozdzielań.

Ze względu na odsynek mikroilości indu(III) z równoczesnym oddzieleniem od cynku(II), występującego w bardzo dużym nadmiarze, istotne znaczenie ma stężenie obu składników w fazie wodnej w stanie równowagi.

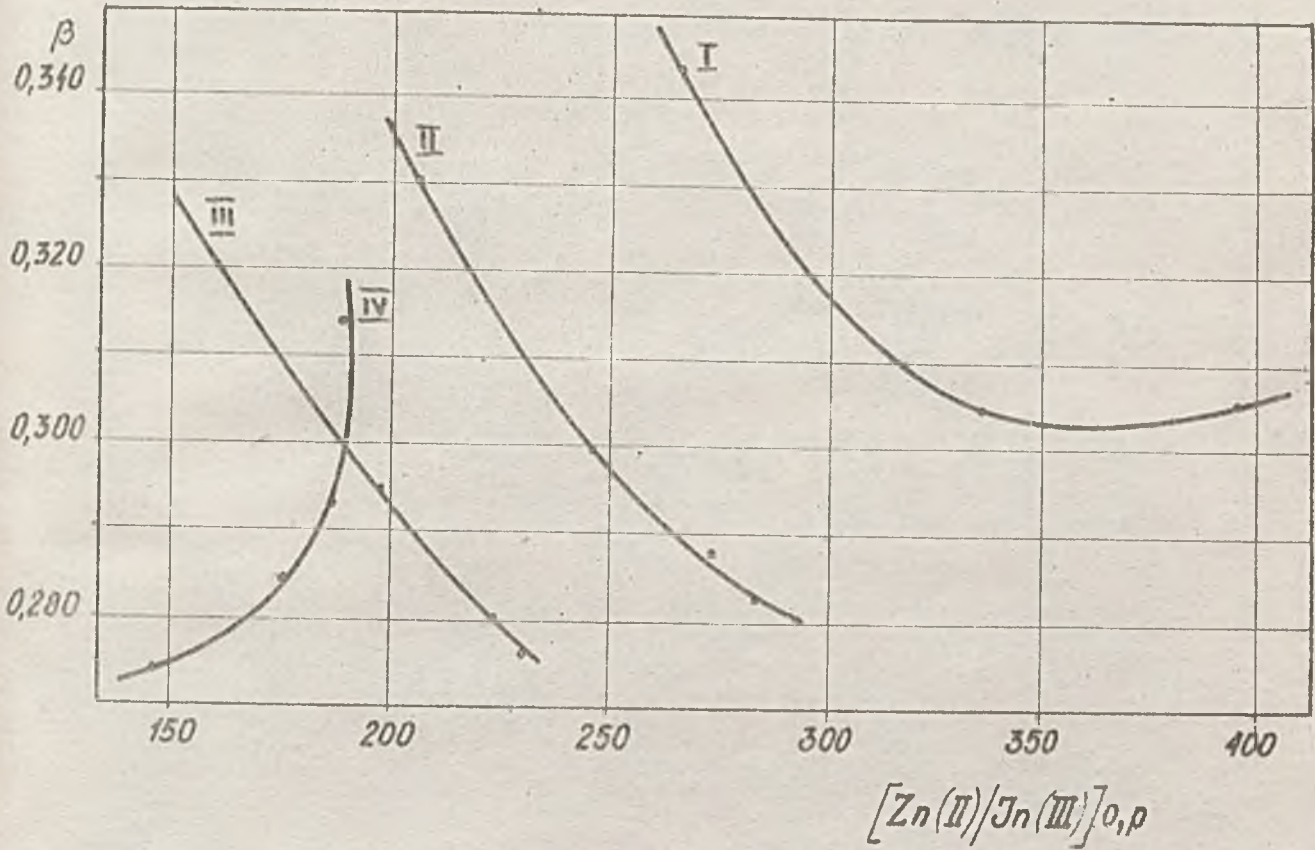
Na podstawie danych zamieszczonych w tablicach 9,10 i 11 można stwierdzić, że procent składnika przechodzącego do fazy wodnej zależy od stężenia aktywnego ekstrahenta w fazie organicznej. Ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny współczynnik rozdzielań przybiera mniejsze wartości. Współczynniki reekstrakcji cynku(II) do fazy wodnej są około 10 razy mniejsze niż odpowiednie współczynniki dla indu(III). Wartości współczynników reekstrakcji indu(III) wznoszą się w miarę zmniejszania się początkowego stosunku stężeń Zn(II) i In(III).

Zależność współczynnika rozdzielań od początkowego stosunku stężeń jonów cynku i indu przedstawiono na rys.10,11 i 12. Na kształt krzywych przedstawiających tę zależność decydujący wpływ wywiera stężenie trój-n-butylofosfiny w stosowanym uprzednio ekstrahencie. Ze wzrostem stężenia indu(III) obserwuje się obniżanie wartości współczynnika rozdzielań (lepsze rozdzielenie składników). Procent reekstrakcji indu(III) jest wysoki i nieznacznie maleje ze wzrostem stosunku stężeń obu składników.

Tablica 9. Reekstrakcja indu/III/ w obecności cynku/II/ wodą z ekstraktów 0,05 M TDF w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe                       |   | Stężenie w stanie równowagi             |   |   |   | % reekstrakcji |       | Współczynnik reekstrakcji |                   | Współczynnik rozdzielenia<br>$\beta = \frac{[Zn]_w}{[In]_w} / \frac{[Zn]_{0,p}}{[In]_{0,p}}$ |
|-----|---|---|---|---|---|---|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|     | [In] <sub>0,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>0,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | f. organiczna                           |   | faza wodna                              |   | In             | Zn    | R <sub>e</sub> In         | R <sub>e</sub> Zn |  |
|     |   |   | [In] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> |                |       |                           |                   |  |
| 1   | 2,0                                       | 0,87                                      | 0,61                                    | 0,68                                    | 1,39                                    | 0,19                                    | 69,50          | 21,83 | 2,28                      | 0,279             | 0,314  |
| 2   | 2,0                                       | 0,79                                      | 0,60                                    | 0,62                                    | 1,40                                    | 0,17                                    | 70,00          | 21,52 | 2,33                      | 0,274             | 0,307  |
| 3   | 2,0                                       | 0,67                                      | 0,53                                    | 0,52                                    | 1,47                                    | 0,15                                    | 73,50          | 22,39 | 2,77                      | 0,288             | 0,304  |
| 4   | 2,0                                       | 0,53                                      | 0,46                                    | 0,39                                    | 1,54                                    | 0,14                                    | 77,00          | 26,41 | 3,35                      | 0,359             | 0,343  |
| 5   | 4,0                                       | 1,13                                      | 1,25                                    | 0,91                                    | 2,75                                    | 0,22                                    | 68,75          | 19,47 | 2,20                      | 0,242             | 0,283  |
| 6   | 4,0                                       | 1,09                                      | 1,21                                    | 0,87                                    | 2,79                                    | 0,22                                    | 69,75          | 20,18 | 2,31                      | 0,253             | 0,289  |
| 7   | 4,0                                       | 0,98                                      | 1,13                                    | 0,77                                    | 2,87                                    | 0,21                                    | 71,75          | 21,43 | 2,54                      | 0,273             | 0,299  |
| 8   | 4,0                                       | 0,82                                      | 1,04                                    | 0,62                                    | 2,96                                    | 0,20                                    | 74,00          | 24,39 | 2,85                      | 0,323             | 0,330  |
| 9   | 6,0                                       | 1,38                                      | 1,90                                    | 1,12                                    | 4,10                                    | 0,26                                    | 66,33          | 18,84 | 2,16                      | 0,232             | 0,276  |
| 10  | 6,0                                       | 1,33                                      | 1,82                                    | 1,07                                    | 4,18                                    | 0,26                                    | 69,67          | 19,55 | 2,30                      | 0,243             | 0,281  |
| 11  | 6,0                                       | 1,18                                      | 1,70                                    | 0,93                                    | 4,30                                    | 0,25                                    | 71,67          | 21,19 | 2,53                      | 0,269             | 0,295  |
| 12  | 6,0                                       | 0,95                                      | 1,66                                    | 0,73                                    | 4,34                                    | 0,22                                    | 73,33          | 23,16 | 2,61                      | 0,301             | 0,320  |
| 13  | 8,0                                       | 1,51                                      | 2,94                                    | 1,21                                    | 5,06                                    | 0,30                                    | 63,25          | 19,87 | 1,72                      | 0,248             | 0,314  |
| 14  | 8,0                                       | 1,49                                      | 2,87                                    | 1,21                                    | 5,13                                    | 0,28                                    | 64,12          | 18,79 | 1,79                      | 0,231             | 0,293  |
| 15  | 8,0                                       | 1,40                                      | 2,78                                    | 1,14                                    | 5,22                                    | 0,26                                    | 65,25          | 18,57 | 1,86                      | 0,228             | 0,285  |
| 16  | 8,0                                       | 1,16                                      | 2,73                                    | 0,95                                    | 5,27                                    | 0,21                                    | 65,87          | 18,10 | 1,93                      | 0,221             | 0,274  |





Rys.10. Reekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II)  
z ekstraktów 0,050 M TBF w benzenie

Zależność współczynnika rozdziaku

$$\beta = \frac{[Zn(II)/In(III)]_w}{[Zn(II)/In(III)]_{o,p}}$$

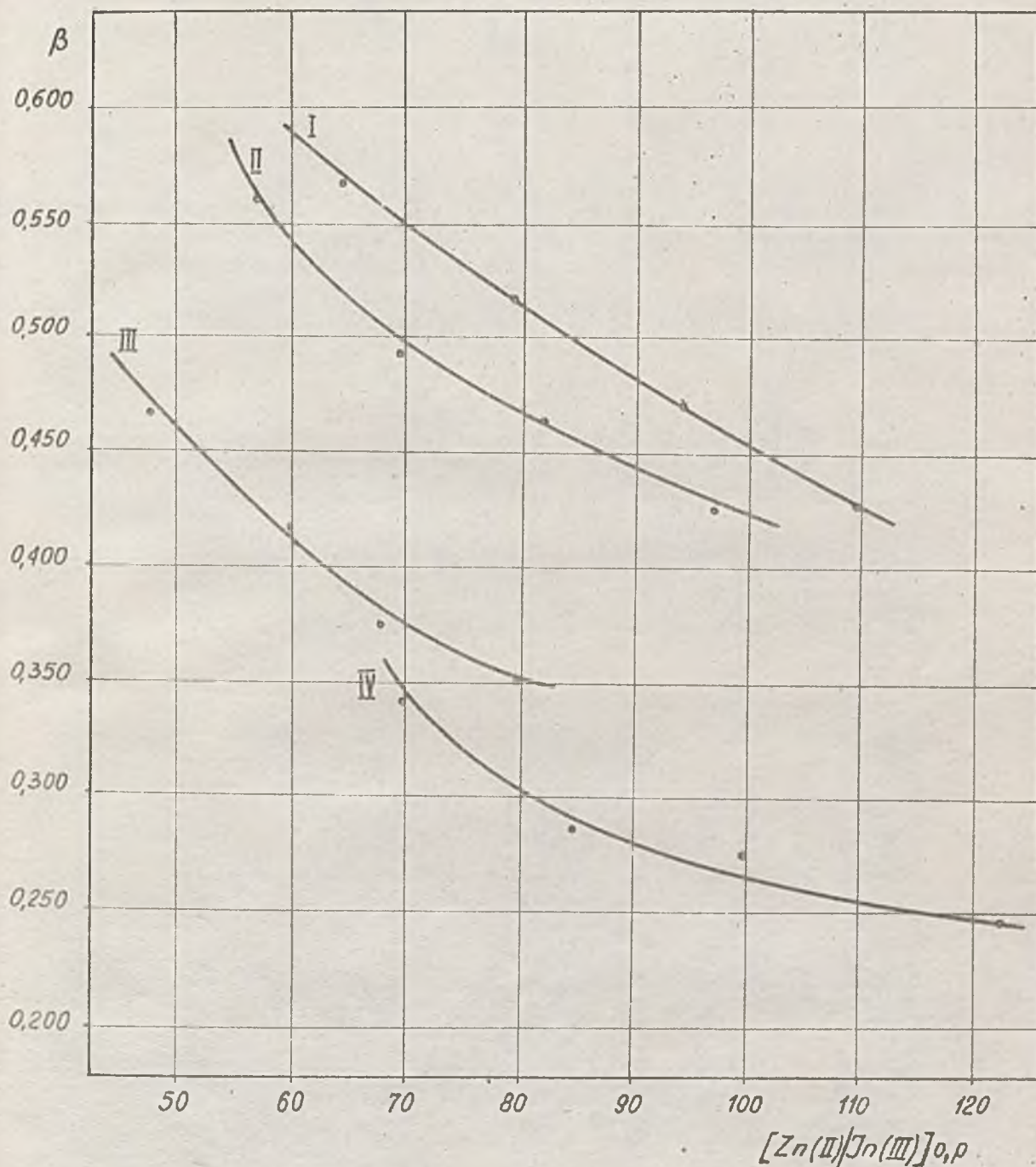
od stosunku  $[Zn(II)/In(III)]_{o,p}$

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| I - $2 \mu g/cm^3$ In(III)  | III - $6 \mu g/cm^3$ In(III) |
| II - $4 \mu g/cm^3$ In(III) | IV - $8 \mu g/cm^3$ In(III)  |

Tablica 10. Reakstrakcja indu/III/ w obecności cynku,II/ według z ekstraktów 0,025 M TBF w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe                       |   | Stężenie w stanie równowagi             |   |   |   | % reakstrakcji |       | Współczynnik reakstrakcji |                   | Współczynnik rozdzielenia<br>= $\frac{[Zn]_w}{[In]_w} / \frac{[Zn]_{o,p}}{[In]_{o,p}}$ |
|-----|---|---|---|---|---|---|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|     | [In] <sub>o,p</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o,p</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | f. organiczna                           |   | faza wodna                              |   | In             | Zn    | R <sub>e</sub> In         | R <sub>e</sub> Zn |  |
|     |   |   | [In] <sub>o</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> |                |       |                           |                   |  |
| 1   | 2,00                                      | 0,22                                      | 0,27                                    | 0,140                                   | 1,73                                    | 0,080                                   | 88,50          | 36,36 | 6,41                      | 0,571             | 0,420  |
| 2   | 2,0                                       | 0,19                                      | 0,22                                    | 0,111                                   | 1,78                                    | 0,079                                   | 89,00          | 41,59 | 8,09                      | 0,712             | 0,467  |
| 3   | 2,0                                       | 0,16                                      | 0,10                                    | 0,082                                   | 1,90                                    | 0,078                                   | 95,00          | 48,75 | 19,0                      | 0,951             | 0,514  |
| 4   | 2,0                                       | 0,13                                      | 0,05                                    | 0,058                                   | 1,95                                    | 0,072                                   | 97,50          | 55,38 | 39,0                      | 1,24              | 0,568  |
| 5   | 4,0                                       | 0,39                                      | 0,59                                    | 0,25                                    | 3,41                                    | 0,14                                    | 83,25          | 35,90 | 5,78                      | 0,580             | 0,420  |
| 6   | 4,0                                       | 0,33                                      | 0,57                                    | 0,20                                    | 3,43                                    | 0,13                                    | 85,75          | 39,39 | 6,02                      | 0,650             | 0,459  |
| 7   | 4,0                                       | 0,28                                      | 0,48                                    | 0,16                                    | 3,52                                    | 0,12                                    | 88,00          | 42,86 | 7,33                      | 0,750             | 0,487  |
| 8   | 4,0                                       | 0,23                                      | 0,29                                    | 0,11                                    | 3,71                                    | 0,12                                    | 92,75          | 52,17 | 12,8                      | 1,09              | 0,561  |
| 9   | 6,0                                       | 0,48                                      | 0,94                                    | 0,34                                    | 5,06                                    | 0,14                                    | 84,33          | 29,17 | 5,36                      | 0,412             | 0,346  |
| 10  | 6,0                                       | 0,41                                      | 0,85                                    | 0,28                                    | 5,14                                    | 0,13                                    | 85,67          | 31,71 | 5,98                      | 0,464             | 0,370  |
| 11  | 6,0                                       | 0,36                                      | 0,77                                    | 0,23                                    | 5,23                                    | 0,13                                    | 87,17          | 36,11 | 6,79                      | 0,565             | 0,415  |
| 12  | 6,0                                       | 0,29                                      | 0,65                                    | 0,17                                    | 5,35                                    | 0,12                                    | 89,17          | 41,38 | 8,23                      | 0,706             | 0,464  |
| 13  | 8,0                                       | 0,98                                      | 1,46                                    | 0,79                                    | 6,54                                    | 0,19                                    | 81,75          | 19,39 | 4,48                      | 0,240             | 0,237  |
| 14  | 8,0                                       | 0,80                                      | 1,34                                    | 0,62                                    | 6,66                                    | 0,18                                    | 83,25          | 22,50 | 4,97                      | 0,290             | 0,270  |
| 15  | 8,0                                       | 0,68                                      | 1,31                                    | 0,52                                    | 6,69                                    | 0,16                                    | 83,62          | 23,53 | 5,11                      | 0,308             | 0,281  |
| 16  | 8,0                                       | 0,56                                      | 1,24                                    | 0,40                                    | 6,76                                    | 0,16                                    | 84,50          | 28,67 | 5,45                      | 0,400             | 0,339  |





rys.11. Reekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II) z ekstraktów 0,025 M TBF w benzenie

Zależność współczynnika rozdziału

$$\beta = \frac{[Zn(II)/In(III)]_w}{[Zn(II)/In(III)]_{o,p}}$$

od stosunku  $[Zn(II)/In(III)]_{o,p}$

I -  $2 \mu g/cm^3$  In(III)

II -  $4 \mu g/cm^3$  In(III)

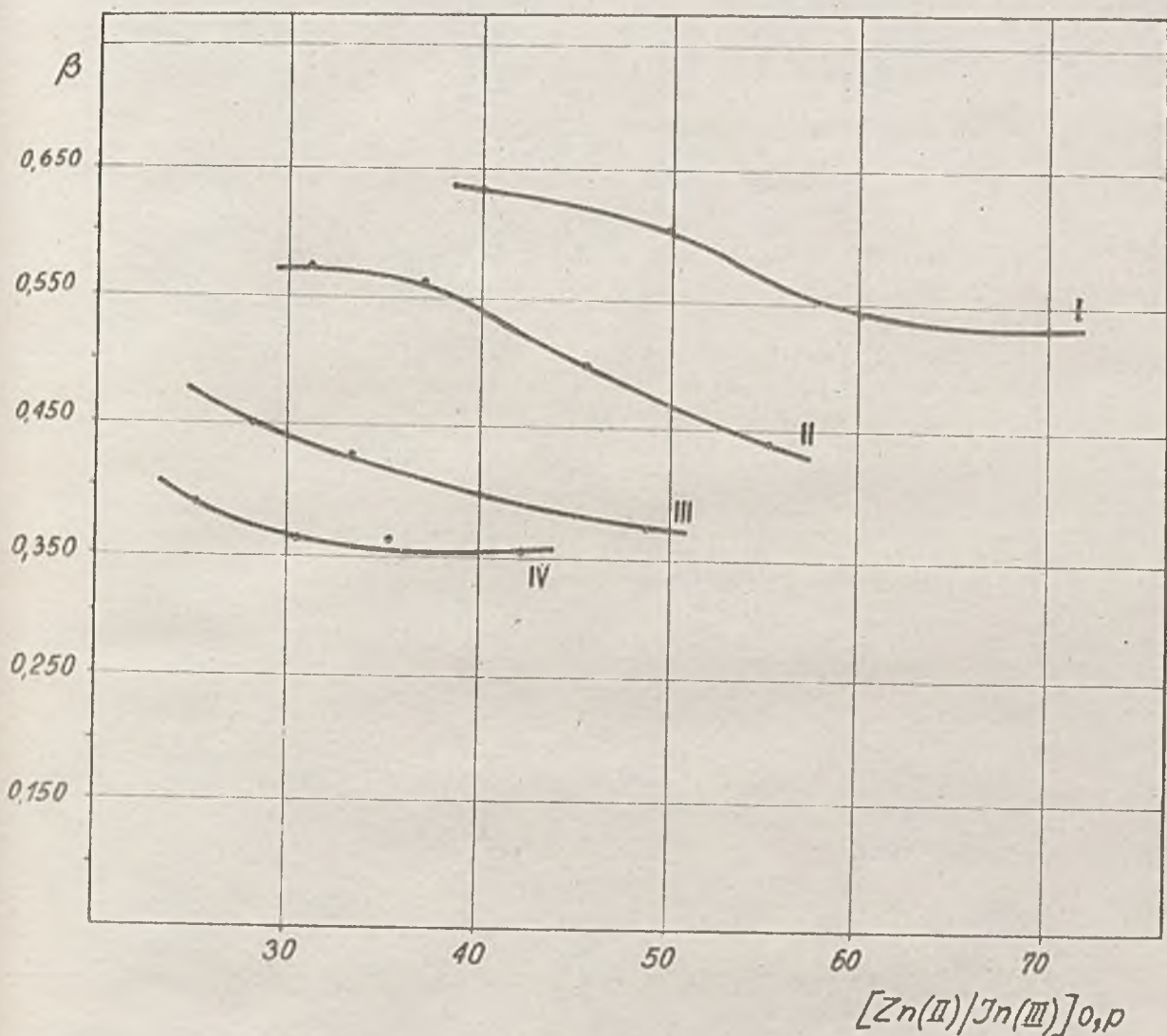
III -  $6 \mu g/cm^3$  In(III)

IV -  $8 \mu g/cm^3$  In(III)

Tablica 11. Reekstrakcja indu/III/ w obecności cynku/II/ wodą z ekstraktów 0,01 M TBF w benzynie

| Lp. | Stężenie początkowe                       |   | Stężenie w stanie równowagi             |   |   |   | % reekstrakcji |       | Współczynnik reekstrakcji |                   | Współczynnik rozdzielenia<br>$\beta = \frac{[Zn]_w}{[Zn]_{o,p}} / \frac{[In]_w}{[In]_{o,p}}$ |
|-----|---|---|---|---|---|---|----------------|-------|---------------------------|-------------------|--|
|     | [In] <sub>o,p</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o,p</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | F. organiczna                           |   | Faza wodna                              |   | In             | Zn    | R <sub>e</sub> In         | R <sub>e</sub> Zn |  |
|     |   |   | [In] <sub>o</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>o</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> | [In] <sub>w</sub><br>μg/cm <sup>3</sup> | [Zn] <sub>w</sub><br>mg/cm <sup>3</sup> |                |       |                           |                   |  |
| 1   | 2,0                                       | 0,14                                      | 0,37                                    | 0,080                                   | 1,63                                    | 0,060                                   | 81,50          | 42,86 | 4,41                      | 0,750             | 0,526  |
| 2   | 2,0                                       | 0,12                                      | 0,30                                    | 0,086                                   | 1,70                                    | 0,054                                   | 85,00          | 45,00 | 5,67                      | 0,818             | 0,530  |
| 3   | 2,0                                       | 0,10                                      | 0,27                                    | 0,048                                   | 1,73                                    | 0,052                                   | 86,50          | 52,00 | 6,41                      | 1,08              | 0,602  |
| 4   | 2,0                                       | 0,08                                      | 0,26                                    | 0,036                                   | 1,74                                    | 0,044                                   | 87,00          | 55,00 | 6,69                      | 1,22              | 0,632  |
| 5   | 3,6                                       | 0,20                                      | 0,68                                    | 0,130                                   | 2,92                                    | 0,070                                   | 81,11          | 35,00 | 4,29                      | 0,538             | 0,432  |
| 6   | 3,7                                       | 0,17                                      | 0,69                                    | 0,102                                   | 3,01                                    | 0,068                                   | 81,35          | 40,00 | 4,36                      | 0,667             | 0,492  |
| 7   | 3,8                                       | 0,14                                      | 0,70                                    | 0,076                                   | 3,10                                    | 0,064                                   | 81,58          | 45,71 | 4,43                      | 0,842             | 0,560  |
| 8   | 3,9                                       | 0,12                                      | 0,70                                    | 0,084                                   | 3,20                                    | 0,056                                   | 82,05          | 46,67 | 4,57                      | 0,875             | 0,568  |
| 9   | 5,1                                       | 0,25                                      | 0,62                                    | 0,170                                   | 4,48                                    | 0,080                                   | 87,84          | 32,00 | 7,23                      | 0,471             | 0,365  |
| 10  | 5,3                                       | 0,21                                      | 0,61                                    | 0,138                                   | 4,69                                    | 0,072                                   | 88,49          | 34,29 | 7,69                      | 0,522             | 0,389  |
| 11  | 5,4                                       | 0,18                                      | 0,59                                    | 0,112                                   | 4,81                                    | 0,068                                   | 89,07          | 37,78 | 8,15                      | 0,607             | 0,423  |
| 12  | 5,5                                       | 0,15                                      | 0,51                                    | 0,089                                   | 4,99                                    | 0,061                                   | 90,73          | 40,67 | 9,78                      | 0,685             | 0,447  |
| 13  | 6,6                                       | 0,28                                      | 0,74                                    | 0,194                                   | 5,86                                    | 0,086                                   | 88,78          | 30,71 | 8,92                      | 0,443             | 0,347  |
| 14  | 6,9                                       | 0,24                                      | 0,73                                    | 0,164                                   | 6,17                                    | 0,076                                   | 89,42          | 31,67 | 8,45                      | 0,463             | 0,353  |
| 15  | 7,0                                       | 0,21                                      | 0,72                                    | 0,144                                   | 6,28                                    | 0,066                                   | 89,71          | 31,43 | 8,72                      | 0,458             | 0,350  |
| 16  | 7,1                                       | 0,18                                      | 0,69                                    | 0,118                                   | 6,41                                    | 0,062                                   | 90,28          | 34,44 | 9,29                      | 0,525             | 0,382  |





Rys.12. Reekstrakcja indu(III) w obecności cynku(II) z ekstraktów 0,01 M TBF w benzynie

Zależność współczynnika rozdziału

$$\beta = \frac{[\text{Zn(II)}/\text{In(III)}]_{\text{w}}}{[\text{Zn(II)}/\text{In(III)}]_{\text{o,p}}}$$

od stosunku  $[\text{Zn(II)}/\text{In(III)}]_{\text{o,p}}$

I - 2  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

II - 4  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

III - 6  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

IV - 8  $\mu\text{g}/\text{cm}^3$  In(III)

## 2.9. Wpływ rozcieńczalnika na ekstrakcję indu(III)

Znaczenie rozcieńczalnika w procesie ekstrakcji było przedmiotem badań szeregu autorów. GOBLE/207/ badając ekstrakcję chlorku protaktynu z roztworów kwasu solnego trój-n-butyloaminą w kilku rozcieńczalnikach stwierdził liniową zależność między współczynnikiem podziału i stałą dielektryczną rozpuszczalnika. TAUBE/208/ zajmując się procesem ekstrakcji jonów plutonu, neptunu i uranu aminami stwierdził, że najważniejszym czynnikiem jest wzajemne oddziaływanie dipol - dipol między ekstrahowanym kompleksem i cząsteczkami rozcieńczalnika. SIEKIERSKI/209/ badając mechanizm ekstrakcji jonów toru i europu fosforanem trój-n-butyłu wykazał konieczność brania pod uwagę dwóch czynników: wzajemnego oddziaływania cząsteczek rozcieńczalnika i ekstrahenta w fazie organicznej oraz wzajemnego oddziaływania cząsteczek rozcieńczalnika i ekstrahowanego kompleksu.

Powyższe badania dotyczyły rozcieńczalników o małej stałej dielektrycznej. Zastosowanie rozcieńczalnika, którego stała dielektryczna posiada dużą wartość pozwala uniknąć zjawiska asocjacji przy zwiększaniu stężenia aktywnego ekstrahenta/211/.

Z rozważań prowadzonych przez tych autorów wynika, że badanie wpływu rozcieńczalnika na ekstrakcję roztworami o małym stężeniu ekstrahenta może częściowo wyeliminować działanie czynników ubocznych.

Zbadano ekstrakcję indu(III) trój-n-butylofosfiną w chloroformie i w n-heptanie oraz obliczono współczynniki



podsiainiu i procent ekstrakcji. Roztwory wyjściowe zawierały w 5 cm<sup>3</sup> od 10 do 60 µg indu(III) w 6 molowym HBr i ekstrahowane były roztworami trój-n-butylefosfiny o stężeniach 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,0075 i 0,0100 mol/1000 cm<sup>3</sup>.

Roztwory ekstrahenta sporządzano przez odważenie określonej ilości 100%-owej TBF i rozcieńczenie w kolbie miarowej odpowiednim rozcieńczalnikiem, a następnie wyacylenie 6 molo- wym HBr.

#### Wykonanie ekstrakcji

5 cm<sup>3</sup> 6 moloowego roztworu kwasu bromowodorowego zawierającego 10 - 60 µg indu(III) wytrząsano przez 12 minut z taką samą objętością roztworu trój-n-butylefosfiny w roz- cieńczalniku. W serii ekstrakcji stwierdzono, że czas po- trzebny na osiągnięcie stanu równowagi wynosił od 7 - 9 mi- nut. Po odzieleniu fazy kwasowej oznaczano w niej ind meto- dą opisaną w rozdz. 2.2. Stężenie jonów indu w fazie orga- nicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń w fa- zie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicach 12 i 13.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zdolność ekstrakcyjna trój-n-butylefosfiny w znacznym stop- niu zależy od użytego rozcieńczalnika.

W procesie ekstrakcji indu(III) roztworami trój-n-bu- tylofosfiny w chloroformie obserwowano pewne zmniejszenie współczynnika podsiainiu w porównaniu z roztworami benzeno- wymi. Fakt ten zgodny jest z wynikami badań NISHIMURA/212/ nad wiązaniem wodorowym między chloroformem jako donorem

wodoru i związków organicznych m.in. tlenkiem trój-n-butylfosfiny i aminami jako akceptorami. Z powodu wiązania wodoru z chloroformu przez te związki ekstrakcja w jego środowisku znacznie się zmniejsza. Zaobserwowane to zostało również przez innych badaczy/209,210,213/.

Zastosowanie n-heptanu jako rozcieńczalnika trój-n-butylfosfiny wyraźnie zmniejsza efekt ekstrakcji w stosunku do roztworu benzenu. Ciekawy jest fakt, że trójbenzylamina i trój-n-butylamina rozpuszczone w n-heptanie nie ekstrahują żelaza(III), podczas gdy z benzenu ekstrakcja przechodzi w dużym stopniu. SZULEK/210/ przypuszcza, że w tym przypadku musi mieć miejsce jakościowa zmiana w właściwościach ekstrahowanego kompleksu, związana z długością łańcucha węglowego w cząsteczce rozcieńczalnika.

Zbadano wpływ rozcieńczalnika na wyznaczanie liczby solwatacyjnej "metodą nasycenia"/18/.

Roztwory trój-n-butylfosfiny w chloroformie i n-heptanie o stężeniach 0,0010, 0,0025, 0,0050, 0,0075 i 0,0100 mol/1000 cm<sup>3</sup> wysycano kwasem bromoindowym. W tym celu wytrząsano je kilkakrotnie z roztworami HInBr<sub>2</sub> o stężeniu 10,44·10<sup>-5</sup> mol/1000 cm<sup>3</sup> w 6 molowym HBr. Stwierdzono, że już po pierwszym wytrząsaniu faza organiczna była nasycona i cała nowa porcja kwasu bromoindowego znajdowała się w fazie wodnej w stanie równowagi. Obliczono dla tych układów współczynniki podziału i wykreślono ich zależność od stężenia wolnej TBF w warstwie organicznej, otrzymując linie proste (rys.13). Współczynnik kierunkowy prostej odpowiadającej roztworowi chloroformowemu jest bliski jedności, a dla TBF w n-heptanie prawie równy 1.



Wynika z tego, że również w obu tych rozcieńczeniach ind(III) ekstrahuje się w postaci solwatu  $\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF}$ .

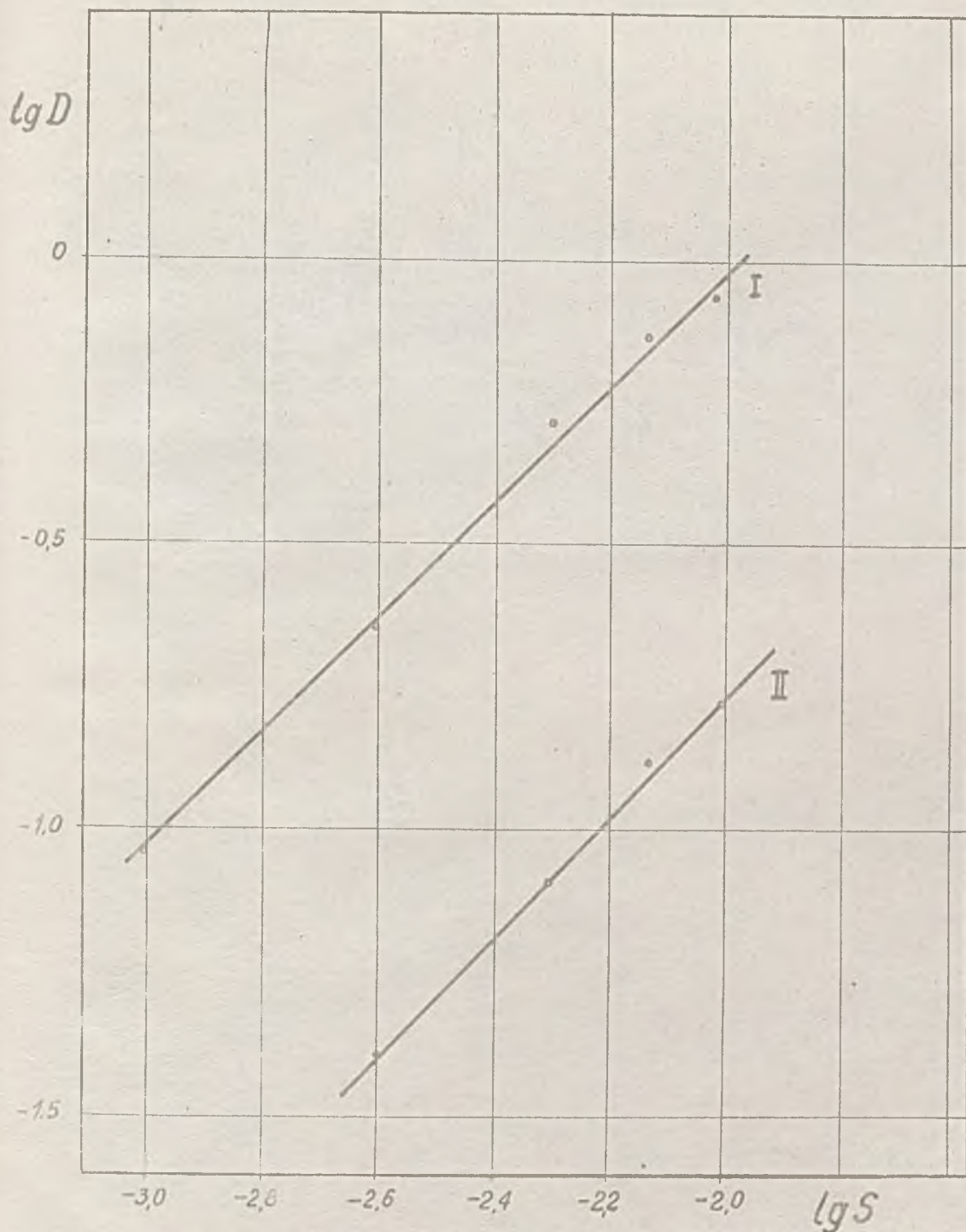
Tablica 12. Ekstrakcja kwasu bromowodorowego w 6 molowym HBr roztworami trój-n-butylfosfiny w chloroformie

| Lp. | Stężenie początkowe trój-n-butylfosfiny mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HBr <sub>4</sub> w fazie wodnej, początk. mol/1000 cm <sup>3</sup> | Współczynnik podziału $D = \frac{[HBr_4]_o}{[HBr_4]_w}$ | % ekstrakcji |
|-----|--|---|---|--------------|
| 1   | 0,0010   | 1,74 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,23  | 18,96        |
| 2   | 0,0025   |   | 0,35  | 25,66        |
| 3   | 0,0050   |   | 2,62  | 74,41        |
| 4   | 0,0075   |   | 5,20  | 83,90        |
| 5   | 0,0100   |   | 11,9  | 92,52        |
| 6   | 0,0010   | 3,48 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,19  | 16,09        |
| 7   | 0,0025   |   | 0,33  | 24,71        |
| 8   | 0,0050   |   | 2,44  | 70,07        |
| 9   | 0,0075   |   | 4,95  | 88,33        |
| 10  | 0,0100   |   | 10,2  | 91,09        |
| 11  | 0,0010   | 6,96 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,12  | 10,77        |
| 12  | 0,0025   |   | 0,26  | 20,40        |
| 13  | 0,0050   |   | 1,64  | 64,79        |
| 14  | 0,0075   |   | 3,89  | 79,59        |
| 15  | 0,0100   |   | 8,53  | 89,51        |
| 16  | 0,0010   | 10,44 · 10 <sup>-5</sup>  | 0,068   | 6,91         |
| 17  | 0,0025   |   | 0,28  | 22,03        |
| 18  | 0,0050   |   | 1,03  | 50,67        |
| 19  | 0,0075   |   | 2,66  | 72,70        |
| 20  | 0,0100   |   | 7,42  | 88,12        |



Tablica 13. Ekstrakcja kwasu bromowodorowego w 6 molowym HBr roztworami trój-n-butylofosfiny w n-heptanie

| Lp. | Stężenie trój-n-butylofosfiny początkowe<br>mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub> w fazie wodnej początkowe<br>mol/1000 cm <sup>3</sup> | Współczynnik podziału<br>$D = \frac{[HInBr_4]_o}{[HInBr_4]_w}$ | % ekstrakcji |
|-----|--|---|--|--------------|
| 1   | 0,0025   | 1,71 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,18   | 15,51        |
| 2   | 0,0050   |   | 0,27   | 21,26        |
| 3   | 0,0075   |   | 0,57   | 40,22        |
| 4   | 0,0100   |   | 0,98   | 49,42        |
| 5   | 0,0025   | 3,48 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,11   | 10,06        |
| 6   | 0,0050   |   | 0,16   | 14,08        |
| 7   | 0,0075   |   | 0,45   | 31,03        |
| 8   | 0,0100   |   | 0,71   | 41,37        |
| 9   | 0,0025   | 6,96 · 10 <sup>-5</sup>   | 0,06   | 5,75         |
| 10  | 0,0050   |   | 0,13   | 11,49        |
| 11  | 0,0075   |   | 0,23   | 18,67        |
| 12  | 0,0100   |   | 0,33   | 24,85        |
| 13  | 0,0025   | 10,44 · 10 <sup>-5</sup>  | 0,04   | 3,93         |
| 14  | 0,0050   |   | 0,085  | 7,95         |
| 15  | 0,0075   |   | 0,15   | 13,02        |
| 16  | 0,0100   |   | 0,19   | 15,99        |



Rys.13. Zależność współczynnika podziału kwasu bromowodorowego od stężenia wolnej trój-n-butylofosfiny (S).

I. w chloroformie

II. w n-heptanie

dla roztworów  $\text{HInBr}_3$ , o stężeniu początkowym  $10,44 \cdot 10^{-5}$

$\text{mol}/1000\text{cm}^3$



## 2.10. Jonizacja w fazie organicznej

Jonizacja związków organicznych i nieorganicznych w roztworach zawierających wodę i rozcieńczalnik organiczny, jak i w rozcieńczalnikach organicznych nie mieszających się z wodą była przedmiotem wielu prac. Jednak niewiele z nich poświęcono zagadnieniu dysocjacji elektrolitycznej związków powstających w procesie ekstrakcji substancji nieorganicznych ekstrahentami organicznymi o małej wartości stałej dielektrycznej, praktycznie nie mieszającymi się z wodą.

Stopień dysocjacji elektrolitycznej elektrolitów typu 1-1 można z dużym przybliżeniem obliczyć z równania zaproponowanego przez OSWALDA/214/

$$\alpha = \frac{\Lambda \cdot \eta}{\Lambda_0 \cdot \eta_0} \quad (44)$$

$\Lambda$  - przewodnictwo równoważnikowe roztworu (w elektrolitach typu 1-1 równa się przewodnictwu molowemu)

$\eta$  - lepkość roztworu

$\Lambda_0$  - przewodnictwo równoważnikowe w rozcieńczeniu nieskończonym

$\eta_0$  - lepkość rozcieńczalnika

Jeżeli równanie rozcieńczeń OSWALDA

$$K = \frac{c \Lambda^2}{(\Lambda_0 - \Lambda) \Lambda_0} \quad (45)$$

przedstawi się w postaci:

$$c \Lambda + K \Lambda_0 = \frac{K \Lambda_0^2}{\Lambda} \quad (46)$$

$c$  - stężenie substancji

$K$  - stała dysocjacji

można wyznaczyć z niego graficznie wielkość  $\Lambda_0$ . Na wykresie zależności  $\frac{1}{\Lambda}$  od  $c \cdot \Lambda$  otrzymuje się prostą przecinającą oś rzędnych w punkcie  $-\frac{1}{\Lambda}$ , a współczynnik kierunkowy tej prostej równy jest  $\frac{1}{K \cdot \Lambda_0^2}$  /215/.

Obliczone tą metodą wartości stałej dysocjacji są wartościami przybliżonymi, ponieważ wzór (46) nie uwzględnia współczynników aktywności, ani stałych charakteryzujących naturę rozcieńczalnika/216,217/.

Dla obliczenia wartości stałej dysocjacji  $\alpha$  należy wyznaczyć przewodnictwo molowe, lepkość oraz gęstość fazy organicznej pochodzącej z ekstrakcji roztworów kwasu bromoindowego roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie,

#### Sporzędzenie roztworów

Roztwory kwasu bromoindowego o stężeniach początkowych od  $1,74 \cdot 10^{-5}$  do  $10,44 \cdot 10^{-5}$  mol/1000 cm<sup>3</sup> ekstrahowano 0,05 i 0,01 molowymi roztworami TBF w benzynie ze środkiem 6 molowego HBr w temperaturze  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ . Objętość obu faz przed ekstrakcją była jednakowa i wynosiła 10 cm<sup>3</sup>. Czas ekstrakcji wynosił 12 minut. Po rozwarstwieniu faz oddzielono starannie warstwę organiczną, która służyła do dalszych pomiarów.

Stężenie jonów indu w fazie organicznej w stanie równowagi obliczano z różnicy stężeń w fazie wodnej przed ekstrakcją i w stanie równowagi. Stężenie indu(III) w warstwie wodnej oznaczano metodą opisaną w rozdziale 2.2.

#### Pomiar lepkości fazy organicznej

W celu wykonania pomiaru lepkości posłużono się visko-



symetrem Ubbelohde'a, który charakteryzuje się tym, że jednocześnie ustala się w nim wysokość ciśnienia. Posiada on osiem kapilar o różnych wymiarach, z których wybrano kapilarę o średnicy 0,00500 cm, tak aby czas wypływu badanego roztworu był większy niż 120 sekund, błąd pomiaru wynosi wtedy  $\pm 0,2\%$ . Przed każdym oznaczeniem viskosymetr przepływało benzolem, suszono w strumieniu suchego powietrza, przepływało metanolem i ponownie suszono. Viskosymetr napełniony badanym roztworem umieszczano w termostacie utrzymującym temperaturę  $20 \pm 0,05^\circ\text{C}$ . Po osiągnięciu przez roztwór temperatury wody termostatującej mierzono sekundnikiem czas wypływu. Pomiar wykonywano dla każdego roztworu pięciokrotnie. Średnie wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 14.

Lepkość kinematyczną w centystokсах obliczono mnożąc czas wypływu przez stałą kapilary wynoszącą 0,00500, a następnie wyrażano w  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Lepkość dynamiczną obliczono mnożąc wartość lepkości kinematycznej przez gęstość tego roztworu. Lepkość dynamiczna na benzenu  $\eta_0$  wynosi  $6,53 \cdot 10^{-4} \text{Ns/m}^2$ .

Pomiar gęstości roztworu wykonano przy pomocy piknometra zaopatrzonego w termometr w temperaturze  $20^\circ\text{C}$ . Piknometr ważono z dokładnością  $\pm 0,0001 \text{g}$ .

#### Pomiar przewodnictwa fazy organicznej

Przewodnictwo elektryczne fazy organicznej  $\lambda$  mierzono mostkiem fazy Claxson - Grahnert typ MR 1 o zakresie  $100 \text{m}\Omega - 100 \text{M}\Omega$  pracującego pod stałym napięciem 100 V. Pomiaru przeprowadzano w temperaturze  $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Stosowane elektrody

platynowe pokryte czarnią platynową. Roztwory ekstrahenta sporządzano przez rozpuszczenie trój-n-butylofosfiny w benzynie o czystości chromatograficznej. Badane roztwory otrzymywano w sposób podany uprzednio. Ponieważ przewodnictwo elektryczne czystych rozcieńczalników nie zawierających grup wodorotlenowych jest bardzo małe, wielkość ta wpływa minimalnie na wyniki pomiarów.

Przewodnictwo właściwe  $\gamma'$  obliczono ze wzoru

$$\gamma' = \frac{l}{R \cdot q} \quad (47)$$

$l$  - odległość między elektrodami

$R$  - opór elektryczny

$q$  - powierzchnia elektrod

Przewodnictwo molowe  $\Lambda_m$  otrzymano przez pomnożenie wartości przewodnictwa właściwego przez objętość molową  $V_m$ . Po odczytaniu na wykresie przedstawiającym zależność  $\frac{1}{\Lambda}$  od  $c \wedge$  wielkości  $\frac{1}{\Lambda_0}$  (rys. 14) dla obu stężeń trój-n-butylofosfiny w benzynie, przyjęto średnią wielkość  $\Lambda_0 = 3,64 \cdot 10^{-6} \text{ S m}^2/\text{mol}$ . Następnie z równania (44) obliczono wartości stopnia dysocjacji elektrolitycznej, które zamieszczono w tabelicy 15. Przez porównanie współczynnika kierunkowego prostej (rys. 14) do wyrażenia  $\frac{1}{K \Lambda_0^2}$  obliczono wartości stałej dysocjacji kompleksu  $\text{HInBr}_4 \cdot 2\text{BF}$  w fazie organicznej, które zamieszczono w tabelicy 15. Ponieważ stężenie roztworu w układzie SI wyraża się w  $\text{mol/m}^3$ , wartości stałych są liczbowo  $10^3$  razy większe niż przy stężeniu  $\text{HInBr}_4$  podanym w  $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ .



### Omówienie wyników

Na rysunku 15 przedstawiono zależność stopnia dysocjacji oraz przewodnictwa molowego od stężenia  $\text{HInBr}_4$  dla fazy organicznej ekstrakcji 0,01 molowym roztworem TBF w benzynie. W badanym zakresie ze wzrostem stężenia  $\text{HInBr}_4$  obserwuje się niewielki wzrost lepkości roztworu oraz ponad dwukrotne zmniejszenie się stopnia dysocjacji i przewodnictwa molowego.

Zależność stopnia dysocjacji i przewodnictwa molowego od stężenia  $\text{HInBr}_4$  dla fazy organicznej z ekstrakcji 0,05 molowym roztworem trój-n-butylfosfiny w benzynie przedstawiono na rysunku 16. Stopień dysocjacji i przewodnictwo molowe są niewiele większe w porównaniu z fazą organiczną z ekstrakcji 0,01 molowym roztworem TBF. Natomiast w zakresie stężeń  $\text{HInBr}_4$  od  $10,44 \cdot 10^{-5}$  do  $6,96 \cdot 10^{-5}$  mol/1000  $\text{cm}^3$  daje się zaobserwować na rys. 16 nieregularność w przebiegu krzywych.

Stwierdzono, że w rozcieńczalnikach o niskiej stałej dielektrycznej występują często anomalie przewodnictwa równoważnikowego, które ze spadkiem stężenia maleje zamiast rosnąć, a potem zmienia się w zwykły sposób. Zagadnienie przewodnictwa równoważnikowego badań WALDEN/218,219/, który stwierdził doświadczalnie istnienie określonej zależności między stężeniem, przy którym to minimum występuje i stałą dielektryczną rozcieńczalnika

$$c_{\text{min}} = K \cdot D^3 \quad (48)$$

$c_{\text{min}}$  - stężenie odpowiadające minimum przewodnictwa równoważnikowego

K - stała dla danego elektrolitu

D - stała dielektryczna ośrodka

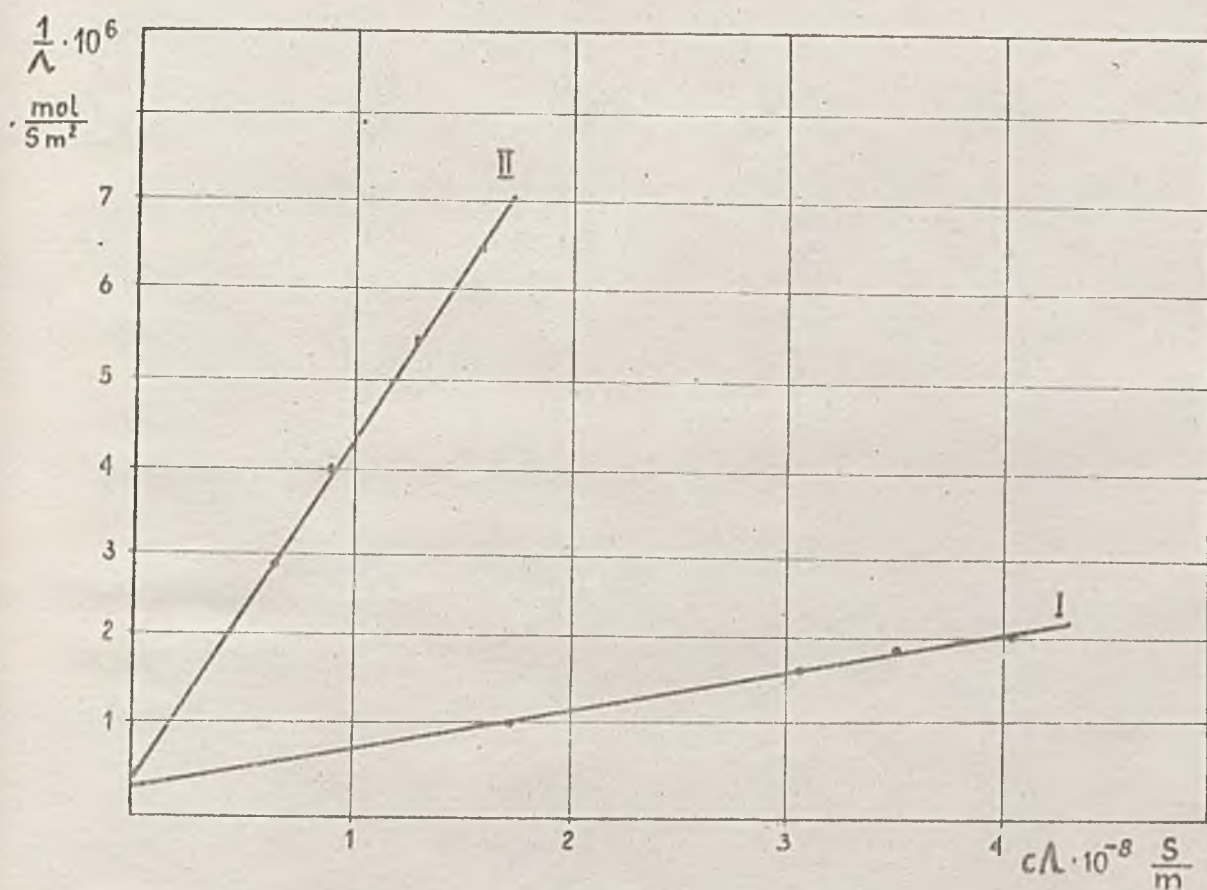
Tablica 14. Lepkość i gęstość ekstraktów 0,05 i 0,01 M TBF w benzenie

| Lp.  | Stężenie $\text{HInBr}_4$<br>w fazie organicznej<br>$\text{mol/m}^3$ | Lepkość<br>kinematyczna $\nu$<br>$\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ | Gęstość $\rho^{20}$<br>$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ | Lepkość<br>dynamiczna $\eta_{20}$<br>$\frac{\text{Ns}}{\text{m}^2}$ |
|--|--|--|---|---|
| 0,05 molowy roztwór trój-n-butylfosfiny w benzenie |  |  |   |   |
| 1  | $10,44 \cdot 10^{-2}$  | $7,710 \cdot 10^{-7}$  | $8,774 \cdot 10^2$                                    | $6,765 \cdot 10^{-4}$   |
| 2  | $8,70 \cdot 10^{-2}$   | $7,680 \cdot 10^{-7}$  | $8,776 \cdot 10^2$                                    | $6,740 \cdot 10^{-4}$   |
| 3  | $6,95 \cdot 10^{-2}$   | $7,650 \cdot 10^{-7}$  | $8,779 \cdot 10^2$                                    | $6,716 \cdot 10^{-4}$   |
| 4  | $5,22 \cdot 10^{-2}$   | $7,615 \cdot 10^{-7}$  | $8,790 \cdot 10^2$                                    | $6,693 \cdot 10^{-4}$   |
| 5  | $1,74 \cdot 10^{-2}$   | $7,575 \cdot 10^{-7}$  | $8,791 \cdot 10^2$                                    | $6,659 \cdot 10^{-4}$   |
| 0,01 molowy roztwór trój-n-butylfosfiny w benzenie |  |  |   |   |
| 6  | $10,17 \cdot 10^{-2}$  | $7,590 \cdot 10^{-7}$  | $8,783 \cdot 10^2$                                    | $6,666 \cdot 10^{-4}$   |
| 7  | $6,82 \cdot 10^{-2}$   | $7,575 \cdot 10^{-7}$  | $8,784 \cdot 10^2$                                    | $6,653 \cdot 10^{-4}$   |
| 8  | $3,43 \cdot 10^{-2}$   | $7,565 \cdot 10^{-7}$  | $8,786 \cdot 10^2$                                    | $6,647 \cdot 10^{-4}$   |
| 9  | $1,74 \cdot 10^{-2}$   | $7,555 \cdot 10^{-7}$  | $8,788 \cdot 10^2$                                    | $6,639 \cdot 10^{-4}$   |



Tablica 15. Stała i stopień dysocjacji ekstraktów 0,05 i 0,01 M TBF w benzynie

| Lp.  | Stężenie $\text{HInBr}_4$<br>w fazie organicznej<br>$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$ | Przewodność fazy organicznej                     |  | Stała<br>dysocjacji<br>K | Stopień<br>dysocjacji<br>$\alpha = \frac{\Lambda_m \eta}{\Lambda_0 \eta_0}$ |
|--|---|--|--|--------------------------|---|
|  |   | właściwa $\delta$<br>$\frac{\text{S}}{\text{m}}$ | molowa $\Lambda_m$<br>$\frac{\text{S} \cdot \text{m}^2}{\text{mol}}$ |                          |   |
| 0,05 molowy roztwór trój-n-butylfosfiny w benzynie |   |  |  |                          |   |
| 1  | $10,44 \cdot 10^{-2}$   | $3,73 \cdot 10^{-8}$                             | $3,57 \cdot 10^{-7}$   | $1,01 \cdot 10^{-3}$     | $1,01 \cdot 10^{-1}$  |
| 2  | $8,70 \cdot 10^{-2}$  | $4,03 \cdot 10^{-8}$                             | $4,63 \cdot 10^{-7}$   | $1,39 \cdot 10^{-3}$     | $1,31 \cdot 10^{-1}$  |
| 3  | $6,96 \cdot 10^{-2}$  | $3,51 \cdot 10^{-8}$                             | $5,08 \cdot 10^{-7}$   | $1,35 \cdot 10^{-3}$     | $1,42 \cdot 10^{-1}$  |
| 4  | $5,22 \cdot 10^{-2}$  | $3,05 \cdot 10^{-8}$                             | $5,86 \cdot 10^{-7}$   | $1,34 \cdot 10^{-3}$     | $1,64 \cdot 10^{-1}$  |
| 5  | $1,74 \cdot 10^{-2}$  | $1,72 \cdot 10^{-8}$                             | $9,88 \cdot 10^{-7}$   | $1,29 \cdot 10^{-3}$     | $2,76 \cdot 10^{-1}$  |
| 0,01 molowy roztwór trój-n-butylfosfiny w benzynie |   |  |  |                          |   |
| 6  | $10,17 \cdot 10^{-2}$   | $1,57 \cdot 10^{-8}$                             | $1,54 \cdot 10^{-7}$   | $1,87 \cdot 10^{-4}$     | $4,31 \cdot 10^{-2}$  |
| 7  | $6,83 \cdot 10^{-2}$  | $1,27 \cdot 10^{-8}$                             | $1,80 \cdot 10^{-7}$   | $1,78 \cdot 10^{-4}$     | $5,20 \cdot 10^{-2}$  |
| 8  | $3,43 \cdot 10^{-2}$  | $0,88 \cdot 10^{-8}$                             | $2,57 \cdot 10^{-7}$   | $1,71 \cdot 10^{-4}$     | $7,16 \cdot 10^{-2}$  |
| 9  | $1,74 \cdot 10^{-2}$  | $0,62 \cdot 10^{-8}$                             | $3,56 \cdot 10^{-7}$   | $1,67 \cdot 10^{-4}$     | $9,93 \cdot 10^{-2}$  |

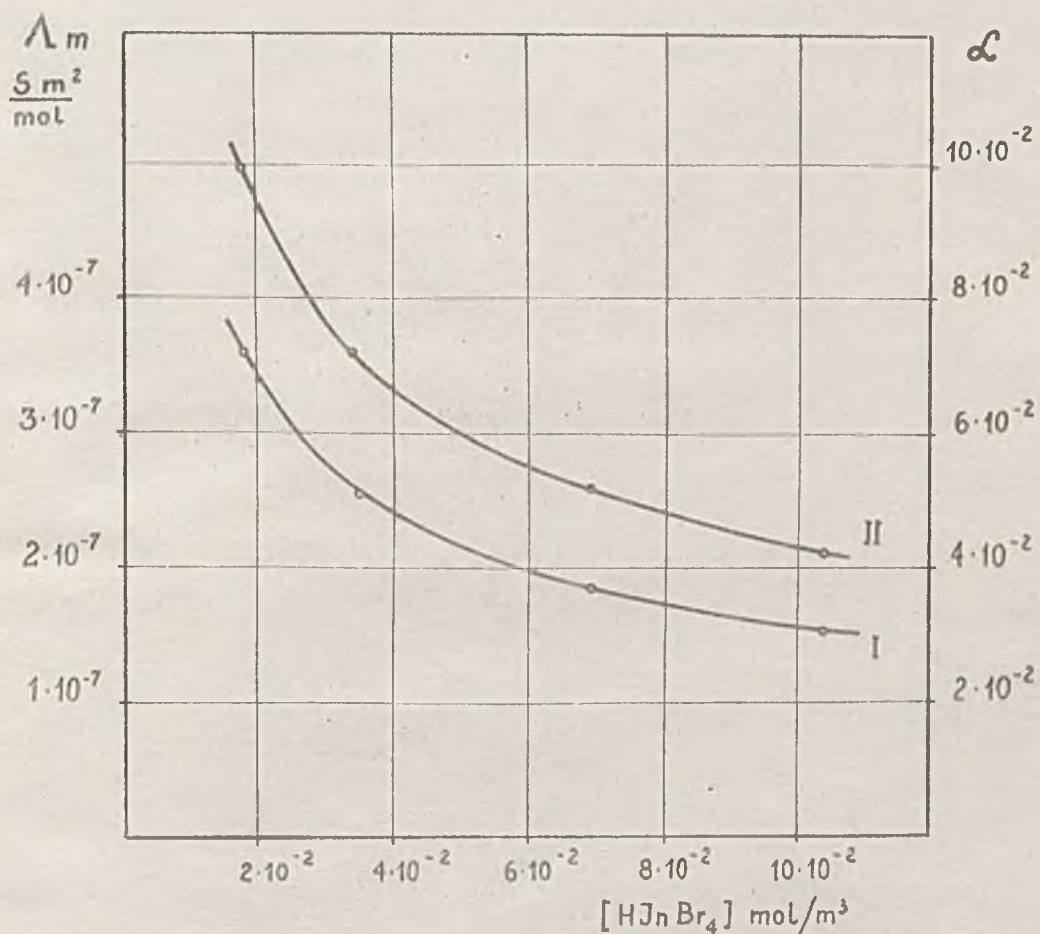


Rys.14. Zależność  $\frac{1}{\Lambda}$  od  $c\Lambda$  dla  $\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF}$  w fazie organicznej

Ekstrahent: I - 0,05 mol/1000  $\text{cm}^3$  TBF w benzynie

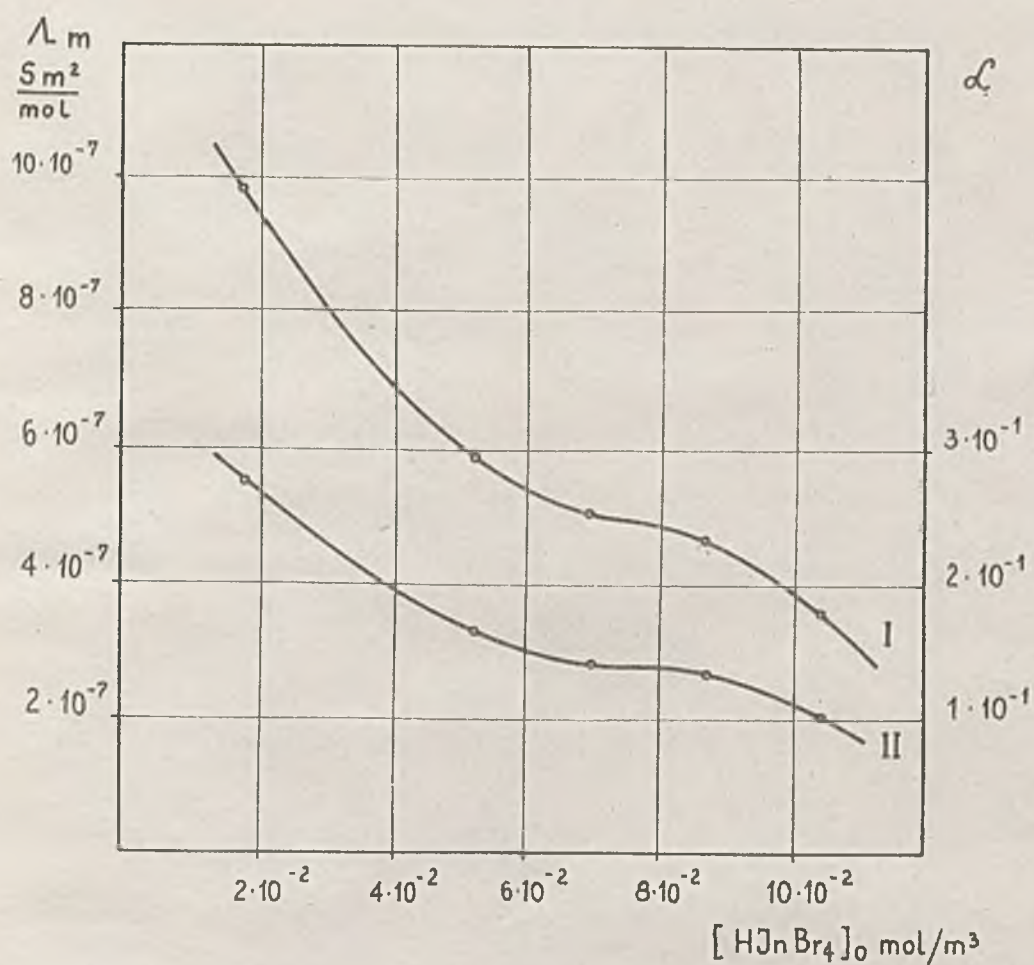
II - 0,01 mol/1000  $\text{cm}^3$  TBF w benzynie





Rys.15. Zależność przewodnictwa molowego i stopnia dysocjacji od stężenia kwasu brominowego w warstwie organicznej dla 0,01 M roztworu ZBF

I - przewodnictwo molowe  
II - stopień dysocjacji



Rys.16. Zależność przewodnictwa molowego i stopnia dysocjacji od stężenia kwasu bromoindolowego w warstwie organicznej dla 0,05M roztworu TBF

I - przewodnictwo molowe  
II - stopień dysocjacji



Zjawisko to obserwowano przy bardzo małych stężeniach substancji w rozcieńczalnikach o stałej dielektrycznej mniejszej od 10.

## 2.11. Kinetyka ekstrakcji kwasu bromoindowego roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie

W pracach dotyczących badania procesów ekstrakcji coraz więcej uwagi poświęca się zagadnieniu kinetyki ekstrakcji. Celem tych prac jest nie tylko dokładne ustalenie warunków potrzebnych dla optymalnego rozdzielania substancji drogą ekstrakcji, lecz także bardziej szczegółowe wyjaśnienie mechanizmu tych procesów. Badania kinetyczne ekstrakcji mają znaczenie dla rozwoju metod rozdzielania opartych na współczynnikach kinetycznych oraz przyczyniają się do rozwoju kinetycznych metod analizy.

W pracy niniejszej rozpatrywano te stadia procesu ekstrakcji, które przebiegają na granicy rozdzielania faz. Zakłada się bowiem, że tamże ma miejsce podstawowy proces wzajemnego oddziaływania między kwasem bromoindowym i trój-n-butylofosfiną. To założenie komplikuje sposób przeprowadzenia pomiaru, ale upraszcza interpretację otrzymanych wyników.

Przechodzenie przez granicę faz kompleksu utworzonego w wyniku reakcji między trój-n-butylofosfiną a kwasem bromoindowym w fazie wodnej stanowić będzie nikomą część w stosunku do całego przejścia uwarunkowanego reakcją na granicy faz. Ogólny schemat przeniesienia substancji można przedstawić następująco:

doprowadzenie - reakcja - odprowadzenie /220/.

W rozważaniach uwzględniono tylko doprowadzenie do granicy rozdzielania faz  $\text{HInBr}_4$  znajdującego się w fazie wodnej



i trój-n-butylfosfiny będącej w fazie organicznej, a nie uwzględniano odprowadzenia produktów reakcji, gdyż szybkość tego procesu jest znacznie większa od szybkości doprowadzenia substancji od strony fazy wodnej. Wzięto pod uwagę tylko graniczne stadium procesu:

doprowadzenie - reakcja /221/

Jeżeli prędkość przenoszenia substancji przez granicę faz oznacza się przez zmiany stężenia tej substancji w fazie organicznej (jak w rozpatrywanym przypadku), to należy uwzględnić, że prędkość przenoszenia substancji składa się z prędkości procesu wzajemnego chemicznego oddziaływania na granicy faz i prędkości dopływu reagujących substancji do tej granicy. Wobec tego całkowita prędkość przenoszenia substancji składa się z dwóch składowych - kinetycznej  $v_k$  i dyfuzyjnej  $v_d$

Istnieją trzy graniczne przypadki zależności między tymi prędkościami/197/:

1.  $v_k \ll v_d$  - obszar kinetyczny
2.  $v_k \approx v_d$  - obszar przejściowy
3.  $v_k \gg v_d$  - obszar dyfuzyjny

ad 1. Całkowita prędkość przenoszenia substancji będzie określona szybkością wzajemnego chemicznego oddziaływania, jako najwolniejszego stadium procesu ekstrakcji. Jest to najkorzystniejszy przypadek, gdyż można pominąć składową dyfuzyjną i z całkowitej prędkości przenoszenia wyciągnąć o kinetyce wzajemnego oddziaływania. Dla procesów ekstrakcji z reguły szybkość dyfuzji substratów nie jest równa szybkości dyfuzji produktów reakcji. Może okazać się, że zależność pierwsza dla substratów

przekształca się w zależności drugą dla produktów. Dlatego też jest wskazane, aby granica rozdziału faz pozostała niezmieniona na brzegu szczeliny, przez którą bada się szybkość ekstrakcji, a objętość szczeliny była napełniona cieczą, do której odnosi się przypadek 1.

ad 2. W tym przypadku także można rozgraniczyć składowe szybkości i prześledzić je oddzielnie. Podstawą tej metody będzie założenie o nieprzesuwaniu się granicy rozdziału faz.

ad 3. Przypadek ten nie ma praktycznego znaczenia dla badania prędkości reakcji.

Wstępne badania wykazały, że dla omawianego układu przeniesienie substancji przez szczelinę uwarunkowane jest prędkością ekstrakcji na granicy faz (obszar kinetyczny). Ilość kwasu  $\text{HInBr}_4$ , która została przeniesiona przez szczelinę za pośrednictwem dyfuzji (tablica 16) jest kilkanaście razy większa niż przeniesiona w wyniku ekstrakcji. Ten fakt pozwala pominiąć występujący w szczelinie spadek koncentracji i traktować stężenie  $\text{HInBr}_4$  na granicy rozdziału faz jako równe jego stężeniu w roztworze. Granica rozdziału faz praktycznie pozostaje nieruchoma, jeżeli roztwór trój-n-butylowo-fosforyny w benzynie nasycano uprzednio 6 molowym roztworem  $\text{HBr}$ .

#### Sposób wykonania pomiarów szybkości ekstrakcji

Przyrządem, którym przeprowadzano pomiary było odpowiednio zmodyfikowane naczynko szklane stosowane przez STARIKA i JURTOVA/222/. Naczynko to (rys.17) stanowi cylinder szklany przedzielony w środku tarczą o wyszlifowanych brzegach. Tarcza umieszczona jest w ten sposób, że między nią a ścianką cylindra



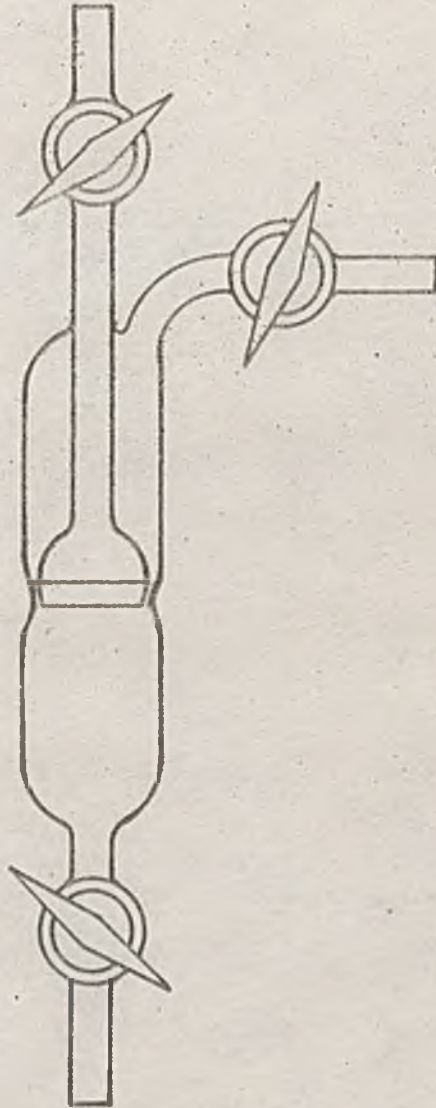
istnieje szczelina o grubości ok. 0,02 cm i wysokości ok. 0,5 cm. Dolny zbiorniczek cylindra zaopatrzony jest w jeden kran, a górny w dwa. Napełnianie naczynka badanymi roztworami odbywało się w następujący sposób. Dolny zbiorniczek napełniano całkowicie roztworem  $\text{HInBr}_4$  w 6 molowym  $\text{HBr}$ , a następnie do górnego zbiorniczka wprowadzano ostrożnie przez boczny kran roztwór trój-n-butylofosfiny w benzynie. Taka kolejność jest wskazana, gdyż powstaje wówczas wyraźna granica rozdziaku faz i nie zachodzi mieszanie w trakcie zetknięcia się roztworów. Jest to warunkiem prawidłowego przeprowadzenia pomiarów, ponieważ wprowadzanie reagujących substancji i odprowadzanie produktów reakcji musi odbywać się w procesie dyfuzji.

Napełnione naczynko, po zabezpieczeniu kranów, umieszczano na odpowiednią ilość godzin w termostacie, utrzymującym temperaturę z dokładnością do  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Po określonym czasie wyjmowano naczynko z termostatu, ostrożnie osuszono i usuwano najpierw warstwę kwasową ze zbiorniczka dolnego, a następnie warstwę organiczną. 5  $\text{cm}^3$  warstwy organicznej ekstrahowano 7,5  $\text{cm}^3$  wody i oznaczano ind metodą opisaną w rozdziale 2.2.

#### 2.11.1. Oznaczenie szybkości dyfuzji $\text{HInBr}_4$ do 6 molowego roztworu kwasu bromowodorowego

Szybkość dyfuzji badano w naczynku opisanym powyżej.

Dolny zbiorniczek naczynka napełniano roztworami  $\text{HInBr}_4$  o stężeniach od  $1,31 \cdot 10^{-4}$  do  $5,23 \cdot 10^{-4}$  mol/1000  $\text{cm}^3$  w 6 molowym  $\text{HBr}$ , a górny zbiorniczek 6 molowym roztworem  $\text{HBr}$ . Naczynko



Rys.17. Naczynko do pomiarów szybkości ekstrakcji



utrzymywane w termostacie przez okres od 2 do 6 godzin w temperaturze 20 oraz 30  $\pm$  0,05<sup>o</sup>C.

Stężenie  $\text{HInBr}_4$  dyfundującego do roztworu  $\text{HBr}$  oznaczano metodą ekstrakcji eterem dwulicopropylowym, reekstrakcją wodą i ekstrakcją chloroformowym roztworem 5,7-dwubromc-8-hydroksychinoliny (rosdz.2.2.). Otrzymane wyniki oraz obliczoną szybkość dyfuzji zamieszczono w tabelicy 16.

### 2.11.2. Oznaczenie rzędu reakcji ekstrakcji

Rząd reakcji wyznaczano z różniczkowego równania kinetyki dla reakcji nieodwracalnej/197/:

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^{n_1} (b - x)^{n_2} \quad (49)$$

$$n_1 + n_2 = n$$

$n$  - rząd reakcji

$n_1$  - rząd reakcji dla składnika A

$n_2$  - rząd reakcji dla składnika B

$t$  - czas reakcji

$k_n$  - stała szybkości reakcji  $n$ -tego rzędu

$a$  - początkowe stężenie składnika A ( $\text{TBF}$ )

$b$  - początkowe stężenie składnika B ( $\text{HInBr}_4$ )

$x$  - stężenie powstającego produktu w warstwie organicznej po upływie czasu  $t$

Założenie nieodwracalności reakcji ekstrakcji jest słuszne w przypadku badania szybkości reakcji na początku ekstrakcji. Można wówczas pominać wielkość  $x$  we wzorze (49). Przy założeniu, że stężenie  $a = b$  lub różni się stałą wielo-

Tablica 16.

Szybkość dyfuzji kwasu bromowodorowego w 6 molowym HBr

| Lp. | Stężenie początkowe<br>[HInBr <sub>4</sub> ] <sub>p</sub><br>10 <sup>14</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub><br>w HBr po dyfuzji<br>w temp. 20°C<br>10 <sup>5</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub><br>w HBr po dyfuzji<br>w temp. 30°C<br>10 <sup>5</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Czas dyfuzji<br>10 <sup>-3</sup> s | Szybkość dyfuzji<br>10 <sup>3</sup> v <sub>D</sub> mol/1000cm <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> |      |
|-----|--|---|---|------------------------------------|---|------|
|     |  |   |   |                                    | Temperatura   |      |
|     |  |   |   |                                    | 20°C  | 30°C |
| 1   | 1,31   | 0,68  | 0,96  | 7,2                                | 0,94  | 1,33 |
| 2   | 1,31   | 2,62  | 3,59  | 21,6                               | 1,21  | 1,66 |
| 3   | 1,31   | 4,07  | 5,42  | 32,4                               | 1,24  | 1,67 |
| 4   | 2,61   | 1,43  | 1,95  | 7,2                                | 1,99  | 2,71 |
| 5   | 2,61   | 5,51  | 7,12  | 21,6                               | 2,55  | 3,30 |
| 6   | 2,61   | 6,32  | 11,05   | 32,4                               | 2,57  | 3,41 |
| 7   | 5,23   | 2,98  | 4,11  | 7,2                                | 4,14  | 5,71 |
| 8   | 5,23   | 9,41  | 12,62   | 21,6                               | 4,36  | 5,84 |
| 9   | 5,23   | 14,2  | 19,34   | 32,4                               | 4,38  | 5,97 |



krotności  $b$ , równanie (49) można zapisać w postaci:

$$v_{SV} = \frac{S}{V} k_n b^n ; \quad \text{gdzie } v_{SV} = \left( \frac{dx}{dt} \right)_{SV} \quad (50)$$

Indeks  $SV$  oznacza, że badana na danym przyrządzie szybkość ekstrakcji zależy od powierzchni zetknięcia się faz  $S$  i od objętości  $V$ .

Dla dwóch różnych wartości  $b$  rząd reakcji  $n$  oblicza się z równania

$$n = \frac{\ln ( v_{SV}^2 / v_{SV}^1 )}{\ln ( b_1 / b_2 )} \quad (51)$$

Szybkość reakcji ekstrakcji oznaczano eksperymentalnie w sposób podany w rozdz. 2.11.1., z tą różnicą, że górny zbiorniczek naczynka napełniano benzynowymi roztworami trój-*n*-butylofosfiny o stężeniach 0,02, 0,01 i 0,005 mol/1000cm<sup>3</sup>. Pomiar szybkości ekstrakcji wykonywano w temperaturach 20, 30 i 40°C, a czas dobrano w ten sposób, żeby przez szczelinę przechodziło najwyżej 0,015 części początkowej ilości  $\text{HInBr}_4$ .

Stężenie  $\text{HInBr}_4$  w fazie organicznej po czasie  $t = 6$  godzin t.j.  $2,16 \cdot 10^4$  sekund oznaczano w sposób następujący: 5 cm<sup>3</sup> warstwy organicznej wytrząsano przez 15 minut z 7,5 cm<sup>3</sup> wody, a z warstwy wodnej ind(III) oznaczano według metody opisanej w rozdz. 2.2.

Otrzymane wyniki oraz obliczony rząd zamieszczone w tabeli 17. Wszystkie wartości zamieszczone w tej tabeli i następnych są średnimi z trzech pomiarów. Przyjęto wielkość rzędu reakcji  $n = 2$ , to jest równą najbliższej całkowitej cyfrze. Odchylenie otrzymanych wartości od dwóch można częściowo wytłumaczyć niedoskonałością naczynka, w którym przeprowadzono pomiary.

Tablica 17. Określenie rzędu reakcji ekstrakcji kwasu bromowodorowego trój-n-butylfosfina

| Lp.              | Stężenie początkowe<br>[HBr] <sub>4</sub> w.p<br>10 <sup>-4</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HBr <sub>4</sub><br>w warstwie orga-<br>nicznej po czasie<br>t = 2,16 · 10 <sup>4</sup> s<br>10 <sup>-7</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie [TBP] <sub>0</sub><br>mol/1000cm <sup>3</sup> | Szybkość ekstrakcji<br>10 <sup>11</sup> v <sub>sv</sub><br>mol/1000 cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> | Rząd reakcji<br>n |
|------------------|--|---|--|---|-------------------|
| Temperatura 20°C |  |   |  |   |                   |
| 1                | 5,23   | 48,6  | 0,02   | 22,5  | 1,81              |
|                  | 2,61   | 13,9  | 0,01   | 6,43  |                   |
| 2                | 5,23   | 25,6  | 0,01   | 11,8  | 1,73              |
|                  | 2,61   | 7,66  | 0,005  | 3,55  |                   |
| 3                | 2,61   | 26,3  | 0,02   | 12,2  | 1,75              |
|                  | 1,31   | 7,84  | 0,01   | 3,63  |                   |
| Temperatura 30°C |  |   |  |   |                   |
| 4                | 5,23   | 64,5  | 0,02   | 29,9  | 1,87              |
|                  | 2,61   | 17,6  | 0,01   | 8,15  |                   |
| 5                | 5,23   | 33,3  | 0,01   | 15,4  | 1,82              |
|                  | 2,61   | 9,41  | 0,005  | 4,36  |                   |
| 6                | 2,61   | 17,6  | 0,01   | 8,15  | 1,75              |
|                  | 1,31   | 5,33  | 0,005  | 2,42  |                   |
| Temperatura 40°C |  |   |  |   |                   |
| 7                | 5,23   | 83,6  | 0,02   | 38,7  | 1,91              |
|                  | 2,61   | 22,3  | 0,01   | 10,3  |                   |
| 8                | 5,23   | 42,9  | 0,01   | 19,9  | 1,84              |
|                  | 2,61   | 12,9  | 0,005  | 5,55  |                   |
| 9                | 2,61   | 43,7  | 0,02   | 20,2  | 1,78              |
|                  | 1,31   | 12,7  | 0,01   | 5,98  |                   |



### 2.11.3. Określenie rzędu ekstrakcji dla kwasu bromowodorowego

Rząd reakcji ekstrakcji dla  $\text{HInBr}_4$  obliczono z przekształconego równania (49):

$$n_2 = \frac{\ln (v_{SV}^1 / v_{SV}^2)}{\ln (b_1 / b_2)} \quad \text{dla } a = \text{const.} \quad (52)$$

Pomiary szybkości ekstrakcji prowadzono w sposób podany w poprzednim rozdziale. Rząd reakcji  $n_2$  obliczono z szybkości ekstrakcji różnych ilości  $\text{HInBr}_4$  roztworami trój-n-butylofosfiny o tym samym stężeniu. Wyniki i obliczenia zebrane w tabelicy 18.

Z otrzymanych wyników można wnioskować, że ekstrakcja kwasu bromowodorowego trój-n-butylofosfiną przebiega według reakcji pierwszego rzędu dla  $\text{HInBr}_4$ .

### 2.11.4. Określenie rzędu reakcji ekstrakcji dla trój-n-butylofosfiny

Rząd reakcji ekstrakcji dla trój-n-butylofosfiny obliczono ze wzoru

$$n_1 = \frac{\ln (v_{SV}^1 / v_{SV}^2)}{\ln (a_1 / a_2)} \quad \text{dla } b = \text{const.} \quad (53)$$

otrzymanego z przekształcenia równania (49).

Szybkość ekstrakcji oznaczono metodą podaną w rozdz.

2.11.2. Rząd reakcji  $n_1$  obliczono z szybkości ekstrakcji stałej ilości  $\text{HInBr}_4$  roztworami trój-n-butylofosfiny o różnych stężeniach.

W tabelicy 19 zebrano otrzymane wyniki, które świadczą, że ekstrakcja  $\text{HInBr}_4$  zachodzi według reakcji pierwszego rzędu dla TBF.

#### 2.11.5. Wyznaczenie stałych szybkości ekstrakcji $\text{HInBr}_4$ roztworami trój-n-butylofosfiny w benzenu

Stałe szybkości ekstrakcji obliczono z ogólnego równania dla reakcji nieodwracalnych drugiego rzędu/223/:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (54)$$

(znaczenie symboli podano w rozdz. 2.11.2)

$k_2$  wyrażone jest w  $(\frac{\text{mol}}{1000 \text{ cm}^3})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Metodę pomiaru ekstrakcji kwasu bromoindowego w warunkach statycznych podano w rozdziale 2.11.2. Otrzymane wyniki zebrano w tabelicy 20. Ze wzrostem początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4$  dla tego samego stężenia TBF oraz ze wzrostem początkowego stężenia TBF dla tego samego stężenia  $\text{HInBr}_4$  stałe szybkości ekstrakcji nieznacznie maleją. Wartości stałych szybkości ekstrakcji rosną ze wzrostem temperatury.

#### 2.11.6. Energia aktywacji ekstrakcji $\text{HInBr}_4$ roztworami trój-n-butylofosfiny w benzenu

Energia aktywacji można obliczyć z równania ARRHENIUSA/22

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (55)$$

$E$  - energia aktywacji

$A$  - współczynnik przedeksponencjalny (współczynnik częstości)



Tablica 13. Oznaczenie rzędu reakcji ekstrakcji dla kwasu brominowego

| Lp.              | Stężenie początkowe<br>[HInBr <sub>4</sub> ] <sub>w,p</sub><br>10 <sup>-4</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub><br>w warstwie organicz-<br>nej w czasie<br>t = 2,15 · 10 <sup>4</sup> s<br>10 <sup>-7</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie [TBP] <sub>o</sub><br>mol/1000 cm <sup>3</sup> | Szybkość ekstrakcji<br>10 <sup>11</sup> v <sub>sv</sub><br>mol/1000 cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> | Rząd ekstrakcji<br>dla HInBr <sub>4</sub><br>n <sub>2</sub> |
|------------------|--|--|---|---|---|
| Temperatura 20°C |  |  |   |   |   |
| 1                | 2,61   | 26,3   | 0,02  | 12,2  | 0,68  |
|                  | 1,31   | 14,3   | 0,02  | 6,62  |   |
| 2                | 2,61   | 13,9   | 0,01  | 6,43  | 0,82  |
|                  | 1,31   | 7,84   | 0,01  | 3,63  |   |
| 3                | 2,61   | 7,66   | 0,005   | 3,55  | 0,81  |
|                  | 1,31   | 4,36   | 0,005   | 2,02  |   |
| Temperatura 30°C |  |  |   |   |   |
| 4                | 2,61   | 33,8   | 0,02  | 15,6  | 0,92  |
|                  | 1,31   | 17,8   | 0,02  | 8,24  |   |
| 5                | 2,61   | 17,6   | 0,01  | 8,15  | 0,85  |
|                  | 1,31   | 9,76   | 0,01  | 4,62  |   |
| 6                | 2,61   | 9,41   | 0,005   | 4,36  | 0,85  |
|                  | 1,31   | 5,23   | 0,005   | 2,42  |   |
| Temperatura 40°C |  |  |   |   |   |
| 7                | 2,61   | 43,7   | 0,02  | 20,2  | 0,93  |
|                  | 1,31   | 22,8   | 0,02  | 10,6  |   |
| 8                | 2,61   | 22,3   | 0,01  | 10,3  | 0,81  |
|                  | 1,31   | 12,7   | 0,01  | 5,89  |   |
| 9                | 2,61   | 12,0   | 0,005   | 5,55  | 0,71  |
|                  | 1,31   | 7,32   | 0,005   | 3,39  |   |



Tabela 19. Oznaczenie rzędu reakcji ekstrakcji dla trój-n-butylfosfiny

| Lp.              | Stężenie początkowe<br>[HInBr <sub>4</sub> ] <sub>w,p</sub><br>10 <sup>-4</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie HInBr <sub>4</sub><br>w warstwie organicz-<br>nej po czasie<br>t = 2,16 · 10 <sup>4</sup> s<br>10 <sup>-7</sup> mol/1000 cm <sup>3</sup> | Stężenie [TBF] <sub>o</sub><br>mol/1000 cm <sup>3</sup> | Szybkość ekstrakcji<br>10 <sup>11</sup> v <sub>SV</sub><br>mol/1000 cm <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> | Rząd reakcji<br>dla TBF<br>n <sub>1</sub> |
|------------------|--|---|---|---|---|
| Temperatura 20°C |  |   |   |   |   |
| 1                | 5,23   | 48,6  | 0,02  | 22,5  | 0,93                                      |
|                  | 5,23   | 35,6  | 0,01  | 11,8  |   |
| 2                | 5,23   | 25,6  | 0,01  | 11,8  | 0,92                                      |
|                  | 5,23   | 13,6  | 0,005   | 6,23  |   |
| 3                | 1,31   | 7,84  | 0,01  | 3,63  | 0,84                                      |
|                  | 1,31   | 4,38  | 0,005   | 2,02  |   |
| Temperatura 30°C |  |   |   |   |   |
| 4                | 5,23   | 64,5  | 0,02  | 29,9  | 0,96                                      |
|                  | 5,23   | 32,3  | 0,01  | 15,4  |   |
| 5                | 5,23   | 32,3  | 0,01  | 15,4  | 0,95                                      |
|                  | 5,23   | 17,2  | 0,005   | 7,96  |   |
| 6                | 1,31   | 9,76  | 0,01  | 4,52  | 0,90                                      |
|                  | 1,31   | 5,23  | 0,005   | 2,42  |   |
| Temperatura 40°C |  |   |   |   |   |
| 7                | 5,23   | 89,0  | 0,02  | 38,7  | 0,96                                      |
|                  | 5,23   | 42,9  | 0,01  | 19,9  |   |
| 8                | 5,23   | 42,9  | 0,01  | 19,9  | 0,95                                      |
|                  | 5,23   | 22,3  | 0,005   | 10,3  |   |
| 9                | 1,31   | 12,7  | 0,01  | 5,88  | 0,79                                      |
|                  | 1,31   | 7,32  | 0,005   | 3,39  |   |



Energia aktywacji jest energią, którą musi posiadać substraty, żeby mogła zajść reakcja chemiczna.

Wartość energii aktywacji można obliczyć ze wzoru otrzymanego po slogarytmowaniu równania (55) dla dwóch różnych wartości  $k$  i odjęciu ich stronami:

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (56)$$

Wielkość  $E$  można również znaleźć metodą graficzną [225]. Przy założeniu, że energia aktywacji jest stała, wykreśla się zależność  $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Równanie (55) na wykresie powinno przedstawiać linię prostą o tangensie kąta nachylenia  $\varphi = -\frac{E}{R}$ . Odcinek wyznaczony przez punkt przecięcia się prostej z osią rzędnych odpowiada wartości  $\ln A$ .

Na rysunku 18 przedstawiono zależność  $\ln k$  od  $\frac{1}{T}$  dla początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4$   $5,23 \cdot 10^{-4}$  mol/1000  $\text{cm}^3$  i trój-n-butylofosfiny  $0,02$  mol/1000  $\text{cm}^3$ . Kąt nachylenia  $\varphi = 112^\circ$ , a obliczona energia aktywacji wynosi  $4,92$  kcal/mol t.j.  $20560$  J/mol.

Wartości energii aktywacji obliczone dla różnych wyjściowych stężeń  $\text{HInBr}_4$  i trój-n-butylofosfiny zamieszczone w tabelicy 21. Obliczona średnia wartość energii aktywacji jest niewielka i wynosi  $4,57$  kcal/mol t.j.  $19135$  J/mol.

#### Omówienie wyników

Z danych zamieszczonych w tabelicach 17, 18 i 19 wynika, że ekstrakcja kwasu bromoindowego trój-n-butylofosfiną jest reakcją drugiego rzędu w badanym zakresie stężeń  $\text{HInBr}_4$  od  $5,23 \cdot 10^{-4}$  do  $1,31 \cdot 10^{-4}$  mol/1000  $\text{cm}^3$  i trój-n-butylofosfiny

Tablica 20. Stałe szybkości ekstrakcji  $\text{HInBr}_2$  trój-n-butylfosfiną

| Lp. | Stężenie początkowe<br>$[\text{HInBr}_2]_{0,p}$<br>$10^4 \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Stężenie $\text{HInBr}_2$<br>w warstwie organicz-<br>nej po czasie<br>$t = 2,16 \cdot 10^2 \text{ s}$<br>$10^4 \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Stężenie $[\text{DF}]_0$<br>$\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Stałe szybkości<br>ekstrakcji $k$<br>$10^5 / \text{mol}/1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | Tempera-<br>tura<br>$^\circ\text{C}$ |
|-----|---|---|--|--|--------------------------------------|
| 1   | 2   | 3   | 4  | 5  | 6                                    |
| 1   | 5,23  | 48,6  | 0,02   | 2,14   | 20                                   |
| 2   | 2,61  | 26,3  | 0,02   | 3,32   |                                      |
| 3   | 1,31  | 14,3  | 0,02   | 2,57   |                                      |
| 4   | 5,23  | 25,6  | 0,01   | 2,25   |                                      |
| 5   | 2,61  | 13,9  | 0,01   | 2,51   |                                      |
| 6   | 1,31  | 7,84  | 0,01   | 2,81   |                                      |
| 7   | 5,23  | 13,6  | 0,005  | 2,38   |                                      |
| 8   | 2,61  | 7,66  | 0,005  | 2,67   |                                      |
| 9   | 1,31  | 4,36  | 0,005  | 3,06   |                                      |
| 10  | 5,23  | 64,5  | 0,02   | 2,85   | 30                                   |
| 11  | 2,61  | 33,6  | 0,02   | 2,96   |                                      |
| 12  | 1,31  | 17,8  | 0,02   | 3,11   |                                      |
| 13  | 5,23  | 33,3  | 0,01   | 2,92   |                                      |
| 14  | 2,61  | 17,6  | 0,01   | 3,06   |                                      |
| 15  | 1,31  | 9,76  | 0,01   | 3,45   |                                      |
| 16  | 5,23  | 17,2  | 0,005  | 3,09   |                                      |
| 17  | 2,61  | 9,41  | 0,005  | 3,37   |                                      |
| 18  | 1,31  | 5,23  | 0,005  | 3,72   |                                      |



o.d. tablitsy 20

| 1  | 2    | 3    | 4     | 5    | 6  |
|----|------|------|-------|------|----|
| 19 | 5,23 | 83,6 | 0,02  | 3,67 | 40 |
| 20 | 2,61 | 40,7 | 0,02  | 3,88 |    |
| 21 | 1,31 | 22,8 | 0,02  | 4,08 |    |
| 22 | 5,23 | 42,9 | 0,01  | 3,62 |    |
| 23 | 2,61 | 22,3 | 0,01  | 4,04 |    |
| 24 | 1,31 | 12,7 | 0,01  | 4,43 |    |
| 25 | 5,23 | 22,3 | 0,005 | 3,81 |    |
| 26 | 2,61 | 12,0 | 0,005 | 4,27 |    |
| 27 | 1,31 | 7,32 | 0,005 | 5,25 |    |

Tablica 21. Wartości energii aktywacji ekstrakcji  $\text{HInBr}_4$  trój-n-butylfosfiną

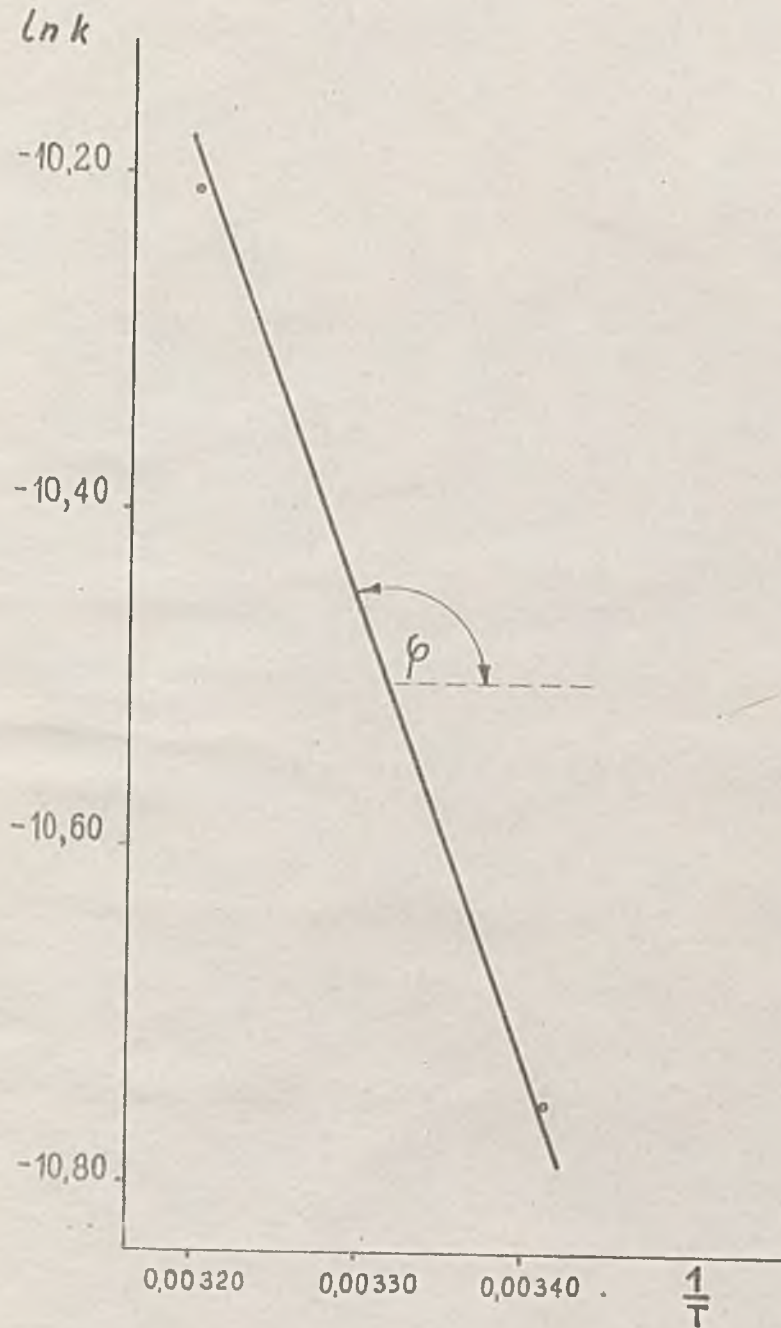
| Lp. | Stężenie początkowe<br>[ $\text{HInBr}_4$ ] w.p.<br>$10^4 \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Stężenie [ $\text{TBF}$ ] <sub>0</sub><br>$\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ | Tempera-<br>tura<br>$^{\circ}\text{C}$ | Stała szybkości<br>ekstrakcji<br>$10^5 \text{ /mol}/1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ | Energia aktywacji<br>$\text{J/mol}$ |
|-----|--|--|--|--|-------------------------------------|
| 1   | 5,23   | 0,02   | 20                                     | 2,14   | 21 130                              |
|     | 5,23   | 0,02   | 30                                     | 2,35   |                                     |
| 2   | 5,23   | 0,02   | 30                                     | 2,85   | 19 970                              |
|     | 5,23   | 0,02   | 40                                     | 3,07   |                                     |
| 3   | 5,23   | 0,01   | 20                                     | 2,25   | 19 260                              |
|     | 5,23   | 0,01   | 30                                     | 2,92   |                                     |
| 4   | 5,23   | 0,01   | 30                                     | 2,92   | 21 680                              |
|     | 5,23   | 0,01   | 40                                     | 3,82   |                                     |
| 5   | 5,23   | 0,005  | 20                                     | 2,38   | 19 260                              |
|     | 5,23   | 0,005  | 30                                     | 3,09   |                                     |
| 6   | 5,23   | 0,005  | 30                                     | 3,09   | 16 540                              |
|     | 5,23   | 0,005  | 40                                     | 3,81   |                                     |
| 7   | 2,61   | 0,005  | 20                                     | 2,67   | 17 170                              |
|     | 2,61   | 0,005  | 30                                     | 3,37   |                                     |
| 8   | 2,61   | 0,005  | 30                                     | 3,37   | 18 670                              |
|     | 2,61   | 0,005  | 40                                     | 4,27   |                                     |



od 0,02 do 0,005 mol/cm<sup>3</sup>. Rząd reakcji wyznaczony dla  $\text{HInBr}_4$  i trój-n-butylofosfiny jest równy jeden. Wynika z tego, podobnie jak z wyznaczonej uśrednionej liczby solwatacyjnej (rozdz. 2.4.), że w fazie organicznej kwas bromowodowy jest związany w kompleks z jedną cząsteczką trój-n-butylofosfiny.

Szybkość ekstrakcji kwasu bromowodowego rośnie zarówno ze wzrostem stężenia  $\text{HInBr}_4$ , jak i trój-n-butylofosfiny oraz rośnie ze wzrostem temperatury, w której przeprowadza się ekstrakcję.

Stałe szybkości ekstrakcji maleją ze wzrostem stężenia  $\text{HInBr}_4$  i trój-n-butylofosfiny, a ze wzrostem temperatury rosną.



Rys.18. Zależność stałej szybkości ekstrakcji od odwrotności temperatury dla początkowego stężenia  $\text{HInBr}_4 - 5,23 \cdot 10^{-4}$  mol/1000  $\text{cm}^3$

$$\phi = 112^\circ$$

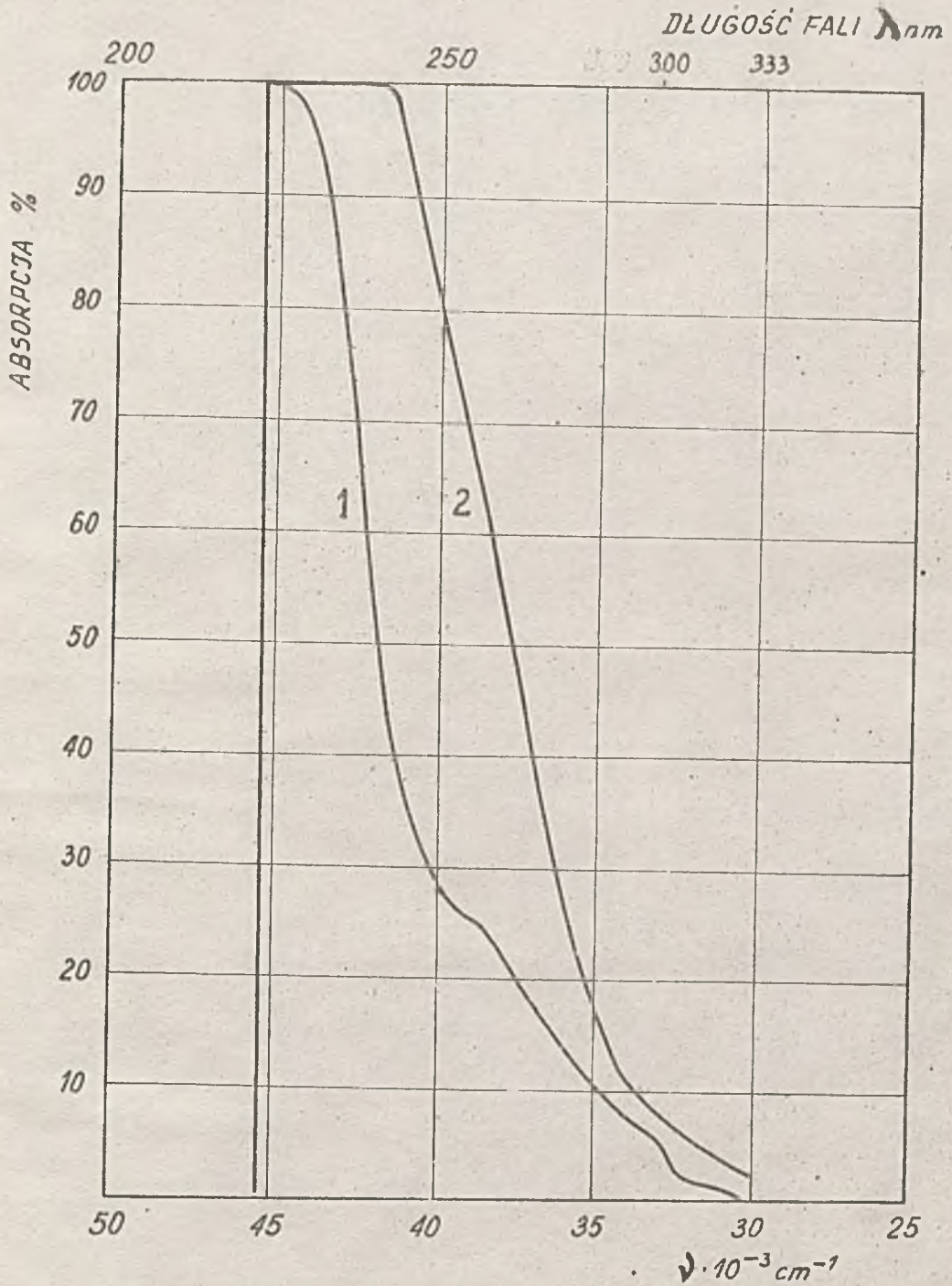


## 2.12. Badania spektrofotometryczne widm w nadfiolecie

Badania widm absorpcji mogą dostarczyć danych dotyczących zmian w strukturze kompleksów ekstrahowanych do fazy organicznej w zależności od składu fazy wodnej/18/.

Zamieszczone poniżej widma absorpcji w nadfiolecie wykonano na spektrofotometrze Unicam SP 700 z rejestratorem (kieweta 1 cm). Na rys. 19 przedstawiono widma roztworów trój-n-butylfosfiny w n-heptanie, o odpowiednim stopniu czystości (rozdz.2.1.), a na rys. 20 - widmo absorpcji roztworu  $\text{HInBr}_4$  w kwasie bromowodorowym. Widma ekstraktów  $\text{HInBr}_4$ -TBF zamieszczone na rys.21; roztwory porównawcze przed pomiarem absorpcji kontaktowano z 6 mlowymi roztworami  $\text{HBr}$ .

Na rys.20 obserwuje się maksimum absorpcji dla roztworów  $\text{HInBr}_4$  dla długości fali  $\lambda = 247$  nm. Dla tej samej długości fali % absorpcji trój-n-butylfosfiny jest wysoki, wynosi 86 % dla 0,05 M roztworu. Widmo kompleksu trój-n-butylfosfiny jest w niewielkim stopniu przesunięte w kierunku fal krótszych, a dla długości fali  $\lambda = 247$  nm absorpcja jego wynosi 66 % (0,05 M TBF), tak że nie występuje garb lub maksimum charakterystyczne dla kwasu bromowodorowego.



Rys.19. Widma absorpcji w nadfiolecie roztworów trój-n-butylfosfiny w n-heptanie

1 - 0,01 mol/1000  $\text{cm}^3$  TBF

2 - 0,05 mol/1000  $\text{cm}^3$  TBF

( w kiuwecie porównawczej n-heptan )



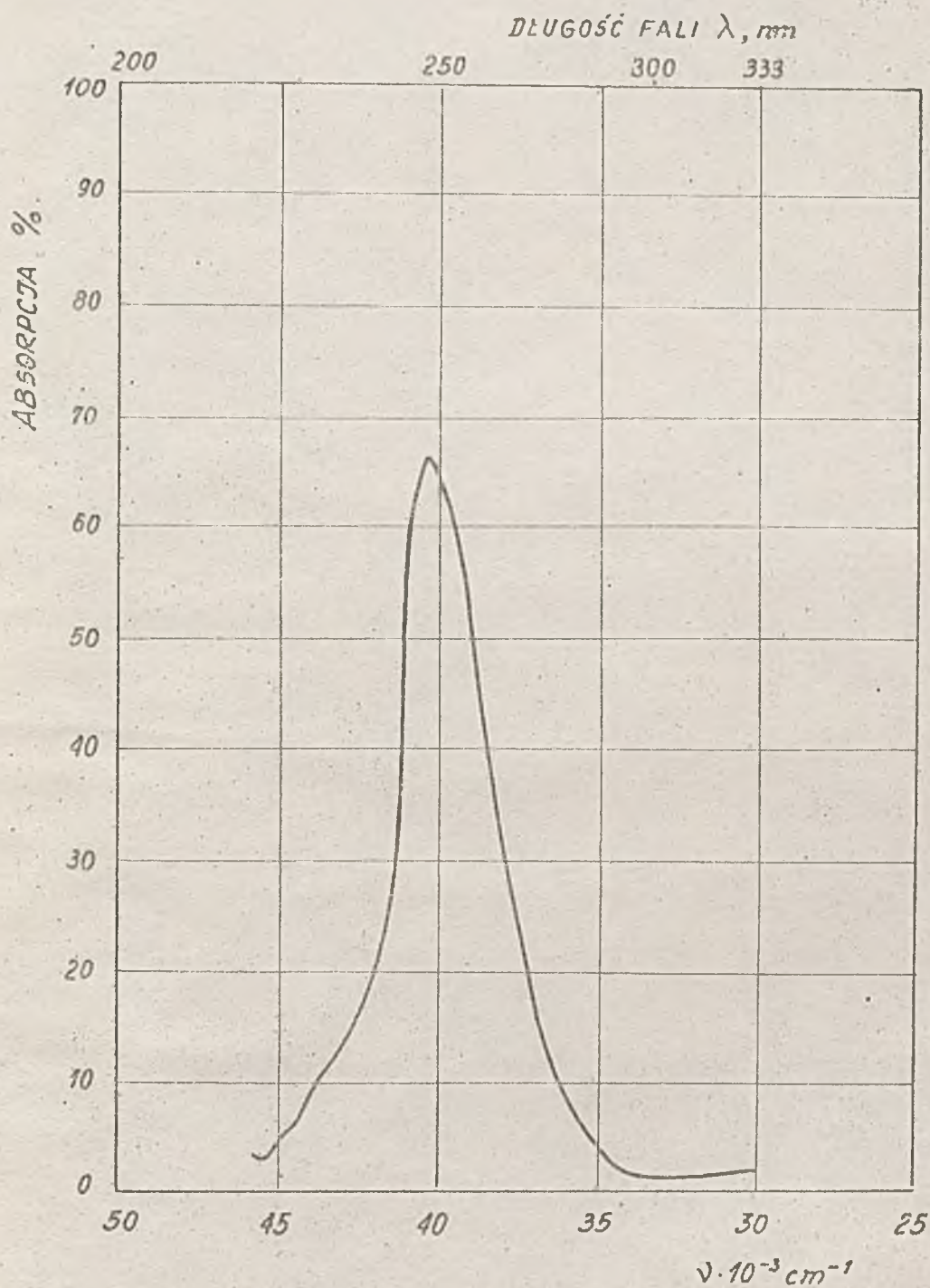
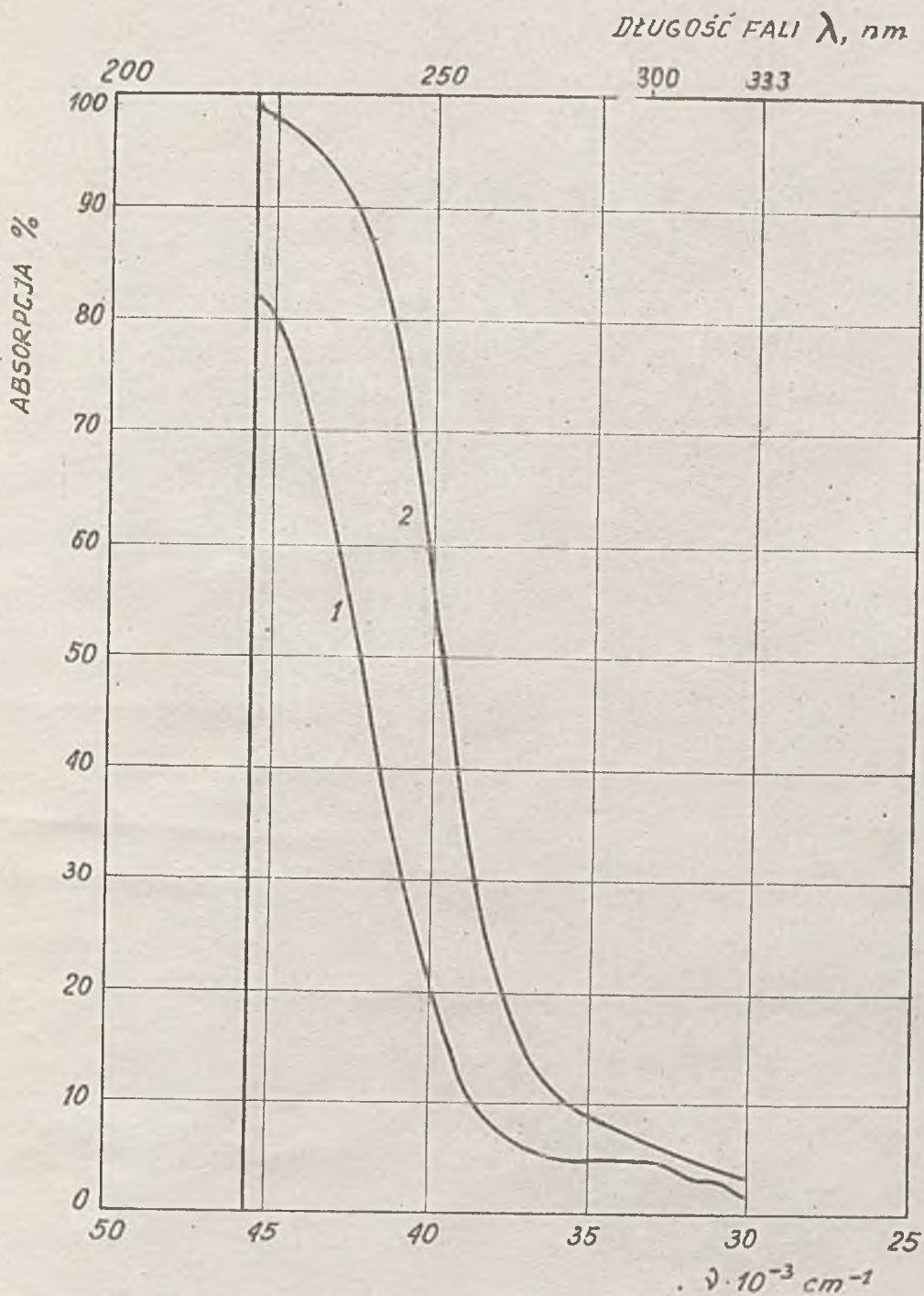


Fig. 20. Widmo absorpcji kwasu bromoindolowego w 6 molowym HBr zawierającym  $10,44 \cdot 10^{-5}$  mol/1000  $\text{cm}^3$   $\text{HIInBr}_4$  ( w kiuwecie porównawczej 6 M roztwór HBr)



Rys.21. Widma absorpcji ekstraktów  $\text{HInBr}_4$  - TBF otrzymanych przez ekstrakcję z roztworów zawierających  $10,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ HInBr}_4$

1 -  $0,01 \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ TBF}$

2 -  $0,05 \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ TBF}$

( w kiuwecie porównawczej n-heptan)



W N I O S K I

1. Stwierdzono pełną przydatność trój-n-butylofosfiny (TBF) do ekstrakcji indu(III) w badanym zakresie stężeń z roztworów kwasu bromowodorowego. Fakt ten pozwala przypuszczać, że także inne fosfiny posiadają zdolność ekstrakowania tych pierwiastków, z którymi mogą tworzyć połączenia kompleksowe.
2. Procent ekstrakcji indu w badanym zakresie stężeń kwasu bromowodorowego (4-7 M) jest wysoki i osiąga maksimum przy stężeniu HBr wynoszącym 6 mol/1000 cm<sup>3</sup>.
3. Stwierdzono na podstawie badania ekstrakcji mikrogramowych ilości indu(III) roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie z roztworów 6 molowego kwasu bromowodorowego, że wartość współczynnika podziału kwasu bromowodorowego wzrasta ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny w użytym ekstrakencie, natomiast wzrost stężenia indu w fazie wodnej powoduje zmniejszanie się wartości tego współczynnika.
4. Metodą nasycenia stwierdzono, że kwas bromowodorowy w fazie organicznej występuje w postaci monosolwatu  $\text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF}$ , a więc proces ekstrakcji można przedstawić równaniem:  
$$\text{H}_w^+ + \text{InBr}_4^-_w + \text{TBF}_o \rightleftharpoons \text{HInBr}_4 \cdot \text{TBF}_o$$
Wartości poszczególnych stałych równowagi ekstrakcji zmieniają się w szerokim zakresie, zmniejszając się ze wzrostem stężenia indu w fazie wodnej.
5. Zbadanie przebiegu ekstrakcji roztworami trój-n-butylofosfiny w benzynie mikrogramowych ilości indu w obecności cynku(II), występującego w 600, 800, 1000 o 1200-krotnym

nadmiarze, z 6 molowych roztworów kwasu bromowodorowego pozwoliło na obliczenie współczynnika rozdzielania  $\beta$  określającego efekt rozdzielania jonów indu i cynku. Wartość  $\beta$  zależy od początkowego stosunku stężeń tych pierwiastków a także od stężenia trój-n-butylofosfiny. Najlepsze rozdzielanie badanych pierwiastków następuje w procesie ekstrakcji 0,01 molowym roztworem TBF, jednak wówczas nie cały ind(III) przechodzi do warstwy organicznej. Ekstrakcja 0,025 M roztworem trój-n-butylofosfiny umożliwiła całkowite wydzielenie jonów indu z roztworu zawierającego jony cynku w badanym zakresie stężeń obu pierwiastków.

6. Przeprowadzone badania reekstrakcji fazy organicznej zawierającej mikrogramowo ilości indu(III) wodą wykazały, że przy jedнокrotnej reekstrakcji około 70 - 90 % indu przechodzi do fazy wodnej. W procesie reekstrakcji 0,01 molowych roztworów TBF w benzynie wartość współczynnika reekstrakcji  $R_e$  zależy w bardzo niewielkim stopniu od stężenia indu(III) w fazie organicznej. Wysoki procent reekstrakcji jonów indu do fazy wodnej stwarza możliwość zagęszczania indu w tej fazie.
7. Jedнокrotna reekstrakcja fazy organicznej zawierającej ind(III) i cynk(II) wodą wykazała, że wraz z jonami indu do fazy wodnej przechodzą duże ilości jonów cynku. Najkorzystniejsze rozdzielanie obu składników uzyskano dla 0,025 molowych roztworów trój-n-butylofosfiny, zawierających najwyższe badane stężenie indu(III) -  $8 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ .
8. Mikrogramowe ilości indu(III) poddawano ekstrakcji roztworami trój-n-butylofosfiny w chloroformie i n-heptanie.



W przypadku użycia chloroformu jako rozcieńczalnika obserwowano pewne zmniejszenie się współczynnika podziału w porównaniu z roztworem benzenowym, natomiast zastosowanie n-heptanu zdecydowanie obniża efekt ekstrakcji indu. Stwierdzono również ekstrahowanie się indu w postaci solwatu  $\text{HIInBr}_4 \cdot \text{TBF}$  do roztworów trój-n-butylofosfiny w tych rozcieńczalnikach.

9. Na podstawie pomiarów lepkości oraz przewodnictwa fazy organicznej znaleziono wielkość przewodnictwa molowego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz obliczono stopień i stałą dysocjacji kompleksu znajdującego się w tej fazie. Stwierdzoną że na wielkość stopnia i stałej dysocjacji wpływa stężenie indu(III) w fazie organicznej oraz stężenie użytego ekstrahenta. Stopień dysocjacji kompleksu znajdującego się w 0,05 molowym roztworze trój-n-butylofosfiny jest około 2,5 raza większy w porównaniu z 0,01 molowym roztworem. Fakt ten można wytłumaczyć zwiększeniem się stałej dielektrycznej ośrodka ze wzrostem stężenia trój-n-butylofosfiny.
10. Badania kinetyki ekstrakcji w układzie  $\text{HIInBr}_4 - \text{HBr} - \text{TBF}$  wykazały, że w badanym zakresie stężeń indu(III) reakcja ekstrakcji jest drugiego rzędu. Rząd reakcji wyznaczony dla  $\text{HIInBr}_4$  i dla trój-n-butylofosfiny równy jest jeden. Szybkość ekstrakcji kwasu bromoindowego zależy od jego stężenia, stężenia trój-n-butylofosfiny oraz od temperatury, w jakiej przeprowadza się proces ekstrakcji. Na podstawie pomiarów szybkości ekstrakcji obliczono stałe szybkości oraz obliczono i wyznaczono graficznie energię aktywacji ekstrakcji. Wartość jej jest niewielka i wynosi około 20 kJ/mol.

11. Na podstawie analizy widm absorpcji w nadfiolecie stwierdzono, że w badanym zakresie długości fal widma kompleksów trój-n-butylofosfiny z kwasem czterobromoindowym przesunięte są w kierunku fal o mniejszej długości w porównaniu z widmami trój-n-butylofosfiny w n-heptanie.



L I T E R A T U R A

1. MELLOR J.W., *Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol.5, London 1960.
2. RUMJANCEW J.W., CHWOROSTUCHINA W.A., *Fiziko-chimiceskoje osnovy pirometalurgii indija*, izd. Nauka, Moskwa 1965.
3. BERTHELOT M., JUNGFLEISCH J., *Ann.chim. et phys.*, 25, 96 (1872)
4. HERNST W., *Z.physik.Chem.*, 9, 110 (1891).
5. KOLTHOFF I., SANDELL I.B., *J.Am.Chem.Soc.*, 52, 1906 (1941)
6. GRAHAME D., SEABORG G., *Phys.Rev.*, 54, 240 (1938)
7. GRAHAME D., SEABORG G., *J.Am.Chem.Soc.*, 60, 2524 (1938)
8. IRVING H., WILLIAMS R.J.F., *J.Chem.Soc.*, 1949, 1841.
9. CONNICK R.E., MC VEY W.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 71, 3128 (1949)
10. FURMAN H.H., HASOH W.B., PEKOLA J.S., *Anal.Chem.*, 21, 1325 (1949)
11. TAUBE M., *Pierwiastki transuranowe*, PWT Warszawa 1961.
12. WADOWIENKO W.M., *Chimja urana i transuranowych elementow*, Ak. Nauk SSSR, Moskwa 1960.
13. BUSIEW A.I., *Analityczeskaja Chimja Indija*, Ak.Nauk SSSR, Moskwa 1958.
14. IRVING H., *Quart. Rev.*, 5, 200 (1951)
15. BABKO A.K., *Zaw.Bab.*, 16, 527 (1950)
16. MORRISON G.H., FREISER H., *Ekstrakcja w chemii analitycznej*, PWN Warszawa 1960.
17. MEYER F.A., *Physical Methods in Chemical Analysis*, Acad. Press., New York-London 1961.
18. FOMIN W.W., *Chimja ekstrakcyjnych processow*, Atomisdat, Moskwa 1960.

19. IRVING H., WILLIAMS R.J.P., *Treatise on Analytical Chemistry*, vol.3, Intersci.Publ., New York-London 1961.
20. *Theory and Structure of Complex Compounds, Papers presented at the Symposium held in Wrocław 15-19 June 1962*, WNT Warszawa 1964.
21. MORRISON G.H., FREISER H., *Anal.Chem.*, 30, 63 R (1958)
22. MORRISON G.H., FREISER H., *ibid.* 32, 37 R (1960)
23. MORRISON G.H., FREISER H., *ibid.* 34, 64 R (1962)
24. MORRISON G.H., FREISER H., *ibid.* 36, 93 R (1964)
25. FREISER H., *ibid.* 38, 131 R (1966)
26. FREISER H., *ibid.* 40, 522 R (1968)
27. KUZNICOV W.J., *Usp.Chimji*, 23, 654 (1954)
28. BABKO A.K., ZARNOVSKIJ F.G., *Zav.Lab.*, 25, 42 (1959)
29. SOLOTOV J.A., *Zav.Lab.*, 28, 1404 (1962)
30. ALDERS L., *Liquid-Liquid extraction*, Elsevier, Amsterdam 1959.
31. IRVING H., ROSSOTTI F.J.C., WILLIAMS R.J.P., *J.Chem.Soc.*, 1955, 1906.
32. FROLOW J.G., OCZYKIN A.W., *Zurn.Nisorg.Chim.*, 7, 1486 (1962)
33. DIAMOND R.M., TUCK D.G., *Progress in Inorganic Chemistry*, Intersci. Publ., New York 1960, vol.2.
34. HILDEBRANDT J.H., SCOTT R., *The Solubility of Non-Electrolytes*, New York, 1951.
35. ROZEN A.M., *Ekstrakcija* 1, 6, Atomizdat, 1962.
36. ROZEN A.M., HORHORINA L.P., JURKIN W.G., *DAN SSSR* 155, 1387 (1963)
37. ROZEN A.M., NICHAJLICHENKO A.I., *DAN SSSR*, 168, 823 (1966)
38. ISHIMORI T., WANATATE K., HAKAMURA E., *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 35, 536 (1962)



39. ROZEN A.M., MICHAJLICHENKO A.I., DAN SSSR, 148, 1133 (1965)
40. ROZEN A.M., MICHAJLICHENKO A.I., Atomnaja energija, 19,  
147 (1965)
41. ROZEN A.M., NIROLOTOVA Z.I., Žurn.Nieorg.Chim., 2, 1725 (1954)
42. SIDDAL T.H., J.Am.Chem.Soc., 81, 4177 (1959)
43. ROZEN A.M., NIROLOTOVA K.A., 1 wop., Radjochimija 7, 517 (1965)
44. EAST R.W., Steric Effect in Org.Chem. ed. Newmann, N.York 1955.
45. KABACZNIK M.I., Chimia i primjenienie fosforoorganicheskih  
sojedinienija, Izd. Ak. Nauk SSSR, 1962.
46. BURGER L.L., J.Phys. Chem., 62, 590 (1958)
47. ROZEN A.M., Radjochimija, 10, 273 (1968)
48. ROZEN A.M., HORNORINA L.P., JURKIN W.G., Žurn.Nieorg.Chim.,  
12, 244 (1967)
49. PUSZLJENKOW M.F., SZUWALOW O.H., Radjochimija, 5, 536 (1963)
51. MODREW J., GOLINSKI M., Nukleonika 10, 251 (1969)
52. FOMIN W.W., Žurn.Nieorg.Chim., 7, 1490 (1962)
53. AXELROD J., SWIFT E.H., J.Am.Chem.Soc., 62, 33 (1940)
54. NACHTRIEB N.H., CONOWAY J.G., J.Am.Chem.Soc., 70, 3547 (1948)
55. DENISOW B.J., CHALONIN A.S., Žurn.Prikl.Chim., 39, 295 (1965)
56. MOSER H.C., VOIGT A.F., J.Org.& Nucl.Chem., 4, 354 (1957)
57. IRVING H.M., ROSSETTI F.J.C., Analyst, 77, 801 (1952)
58. MYERS R.J., METZLER D.E., SWIFT E.H., J.Am.Chem.Soc., 72,  
3767 (1950)
59. METZLER D.E., MYERS R.J., J.Am.Chem.Soc., 72, 3776 (1950)
60. FRIEDMAN H.L., J.Am.Chem.Soc., 74, 5, (1952)
61. CAMPBELL D.E., CLARK H.M., BAUER W.H., J.Phys.Chem.,  
62, 506 (1958)
62. FRIEDMAN H.L., TAUBE H., J.Am.Chem.Soc., 72, 3362 (1950)
63. IRVING H., ROSSETTI F.J.C., J.Chem.Soc., 1955, 1938.
64. BELIDOW I., DIAMOND R.M., J.Phys.Chem., 59, 710 (1955)

65. DODSON R.W., FORNEY G.J., SWIFT E.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 2573 (1936)
66. MYLIUS F., HÜTTNER C., *Ber.*, 44, 1315 (1911)
67. NACHTRIEB M.H., FRYZELL R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4035 (1949)
68. IRVING H., ROSSOTTI F.J.C., *J. Chem. Soc.*, 1955, 1946.
69. IRVING H., ROSSOTTI F.J.C., *J. Chem. Soc.*, 1955, 1927.
70. DIAMOND R.M., *J. Phys. Chem.*, 61, 69; 75; 1522 (1957)
71. TAYLOR M.J., *J. Chem. Soc. A*, 1968, 1780.
72. GORDY W., STANFORD S.C., *J. Chem. Phys.*, 8, 170 (1940)
73. IRVING H., ROSSOTTI F.J.C., *J. Chem. Soc.*, 1956, 2475.
74. BOCK R., HERRMANN E., *Z. anorg. Chem.*, 284, 288 (1956)
75. HULL I.R., BILBS J.A., *J. Pharm. Sci.*, 53, 869 (1964)
76. MUKERJEE P., *Anal. Chem.*, 28, 870 (1956)
77. SILVERSTEIN R.M., BASSLER G.C., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWS Warszawa 1970.
78. HEYDWILLER A., *Z. anorg. Chem.*, 68, 103 (1914)
79. THIEL A., *Z. anorg. Chem.*, 39, 119 (1904)
80. HAKOMORI S., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2372 (1930)
81. MARCUS Y., *Coord. Chem. Rev.*, 2, 195, 257 (1967)
82. SCHUELE J.A., STUBBS M.F., WITMAN R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1013 (1951)
83. JENTZSCH D., *Z. anal. Chem.*, 152, 134 (1956)
84. TANAJEW J.W., DEJCEMAN E.N., *Chimja rjedkich elementow*, Ak. Nauk SSSR, 1954.
85. NEPLER L.G., KUBY J.W., HUGUS E.Z., *J. Phys. Chem.*, 58, 26 (1954)
86. CARLSON B.G.F., IRVING H., *J. Chem. Soc.*, 1954, 4390.
87. COZZI D., VIVARELLI S., *Z. Elektrochem.*, 58, 907 (1954)
88. SUNDEN K., *Svensk. Kem. Tidskr.*, 60, 173 (1954)
89. BURNS E.A., HUNE D.N., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2704 (1957)



90. TUCK D.G., WOODHOUSE E.J., J.Chem.Soc., 1964, 6017.
91. COZZI D., VIVARELLI S., Z.Elektrochem., 57, 400 (1953)
92. DEJCZMAN E.M., Zurn.Nieorg.Chim., 6, 1671 (1961)
93. TUCK D.G., WOODHOUSE E.J., CARTY P., J.Chem.Soc.A, 1966, 1077.
94. FARIS J.P., BUCHANAN R.F., Anal.Chem., 36, 1157 (1963)
95. FERGURSON R.G., współpr. J.Chem.Soc. A, 1968, 1058.
96. ALIMARIN I.P., współpr., Zaw.Lab., 25, 1287 (1959)
97. BEATTIE J.R., OZIN G.A., J.Chem.Soc. A, 1968, 2737.
98. EVANS C.A., TAYLOR E.J., J.Chem.Soc., A, 1969, 1343.
99. VEIDIS M.V., PALENIK G.J., J.Chem.Soc., D, 1969, 586.
100. JOHNSON G.F., WALTON R.A., Inorg.Chem., 5, 49, (1966)
101. WIDBERG E., SCHMIDT M., GALINOS A.G., Angew.Chem., 66,  
444 (1954)
102. CARTY A.J., TUCK D.G., Can.J.Chem., 43, 2559 (1965)
103. TUCK D.G., Coordin.Chem.Rev., 1, 286 (1966).
104. BUSIEW A.I., Analiticeskaja Chinja Indja, Izd.Ak.Nauk  
SSSR. Moskwa, 1958.
105. BOCK R., Z.anal.Chem., 133, 110 (1951)
106. STEINBACH J.F., FREISEN H., Anal.Chem., 26, 375 (1954)
107. RUDENKO N.P., STARY J., Trudy Komisji Anal.Chimji. Ak.  
Nauk SSSR. 9, 28 (1958)
108. STARY J., BLADSKI E., Anal.Chim.Acta, 28, 227 (1963)
109. MOELLER T., Ind.Eng.Chem., Analyt.Ed., 15, 270 (1943)
110. LUKE C.L., CAMPBELL H.E., Anal.Chem., 28, 1340 (1956)
111. JOHNSON J.B., LAVINE M.C., ROSENBERG A.J., Anal.Chem.,  
30, 2055 (1958)
112. KINCZEWSKI J., STOLARCZYK U., BARGZENKO Z., Chem.Anal.,  
6, 51, (1961)
113. ISHIBASHI M., SHIGEMATSU., MIKISHAWA Y., J.Chem.Soc.  
Japan, 78, 1139 (1957)

114. KORENMAN I.M., SZEJANOWA F.R., STARODUBOWA H.I., Tr po Chim. i Chim. Technol. 1963, 243.
115. MAY I., HOFFMAN J.I., Washington Acad.Sci, 38, 329 (1948)
116. BOCK R., HACKSTEIN K.G., Z.anal.Chem., 138, 337 (1953)
117. KLEJNER K.E., MARKOWA L.W., Žurn.Anal.Chim., 8, 279 (1953)
118. COLLINS T.A., KANZELMEYER J.H., Anal.Chem., 33, 245 (1961)
119. MAYDAN D.M., MARCUS Y., J.Phys.Chem., 67, 987 (1963)
120. GOOD L.M., HOLLAND F.F., J.Inorg.& Nucl.Chem., 26, 321 (1964)
121. NELSON A.D., FASCHING J.L., MC DONALD H.L., J.Energ. & Nucl.Chem., 27, 439 (1965)
122. WHITE J.C., KELLY P., LI H.C., J.Inorg.& Nucl.Chem., 16, 337 (1961)
123. TUCK D.G., WOODHOUSE E.J., J.Chem.Soc., Suppl. 1964, 6017.
124. LEWIN I.S., ZABOLOCKIJ F.W., Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 139, 158 (1961)
125. LEWIN I.S., SZATAŁOWA A.A., AZARENKO T.G., Žurn. Analit. Chim. 20, 62 (1965)
126. LEWIN I.S., i wspóipr., Talanta 14, 801 (1967)
127. Pat.SSSR 128613 (1960)
128. SCADDEN B.H., BALLOU H.S., Anal.Chem., 25, 1602 (1953)
129. GOLINSKI M., Przem.Chem., 46/12, (1967)
130. POLJEKTOV H.S., KONOMENKO L.I., LAUER R., Žurn.Anal.Chim., 13, 396 (1958)
131. BLJUM I.A., DUSZINA E.K., Zaw.Lab., 25, 137 (1959)
132. LEWIN I.S., AZARENKO T.G., Žurn.Analit.Chim., 20, 452 (1965)
133. MATSUGO T. i wspóipr., ref. CA 61, 11322h
134. SHIBATA S., Anal.Chim.Acta 23, 434 (1960)
135. BODE H., NEUMANN F., Z.anal.Chem., 172, 1 (1960)
136. BODE H., Z.anal.Chem., 144, 165 (1955)
137. IRVING H., EDGINGTON D.W., J.Inorg.& Nuclear Chem., 10, 306 (1959)



138. JACKWERTH E., SPECKER H., *Z.anal.Chem.*, 157, 268 (1959)
139. ISHIMORI T., WATANABE K., ref. CA 56, 4156 c.
140. WHITE A.P., ROSS W.I., US AEC Rep. HAS-NS-3102, 1961.
141. MINCZEWSKI J., STOLARCZYK U., *Chem.Anal.*, 6, 886 (1961)
142. STOLARCZYK U., *Chem.Anal.*, 9, 162 (1964)
143. DIRJUK E.A., HAZARENKO W.A., RAWICKAJA R.W., *Zurn.Analit. Chim.*, 24, 1337 (1969)
144. GILKERSON W.R., EZZELL J.B., *J.Am.Chem.Soc.*, 87, 3812(1965)
145. SCHWITZER G.K., ANDERSON M.M., *Anal.Chim.Acta*, 41, 23(1968)
146. EFENDIEW I.G.K., ALEKPEROW R.A., *Assrb.Chim.Zurn.*, 2, 117 (1962)
147. BOCK R., KUSCHE H., *Z.anal.Chem.*, 138, 167 (1953)
148. KOSTA L., HOSTE J., *Microchim.Acta*, 1956, 790.
149. LEWIN I.S., AZARENKO T.G., *Zurn.Analit.Chim.*, 20, 452 (1965)
150. LEWIN I.S., AZARENKO T.G., ref. CA 64, 9500 D.
151. SOKOLOV A.B., MOSEJEW L.J., KARABASZ A.G., *Zurn.Neorg. Chim.*, 6, 994 (1961)
152. KUSTEJNIKOW A.F., *Zaw.Lab.*, 24, 1050 (1958)
153. REPPE W., SCHWEGKENDIEK W.J., *Ann.*, 560, 104 (1948)
154. ISSLEIB K., BRUCHLOS H., *Z.anorg.u.allgem.Chem.*, 316, 1(1962)
155. STREULI C.A., *Anal.Chem.*, 32, 985 (1960)
156. BROWN H.C., *J.Am.Chem.Soc.*, 67, 503 (1945)
157. HENDERSON W.A., STREULI C.A., *J.Am.Chem.Soc.*, 82, 5791(1960)
158. KABACENIK M.I., BALUJWA G.A., *Izweist.Ak.Nauk SSSR*, 1962, 53
159. DAVIES W.C., LEWIS W.P.G., *J.Chem.Soc.*, 1934, 1599.
160. GRIFFITHS J.E., BURG A.B., *Proc.Chem.Soc.*, 1961, 12.
161. MAIER L., *Progress in Inorganic Chemistry*, vol. 5, Intersci. Publ. New York - London 1963.
171. ZEISS H., ed., *Organometallic Chemistry*, New York 1960.
172. BENSON R.B., LINDBEY R.V., *J.Am.Chem.Soc.*, 81, 4247 (1959)



173. LETO J.R., LETO M.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2944 (1951)
174. MERIWETHER L.S. i współpr., *J. Org. Chem.*, 26, 5855 (1961)
175. MERIWETHER L.S., FISHE M.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4200 (1959)
176. HARTMANN H., BEERMANN C., CZEMPIK H., *Z. anorg. allgem. Chem.* 287, 261 (1956)
177. HARTMANN H. i współpr., *Naturwissenschaften* 46, 321 (1959)
178. CHATT J., SHAW B.L., *J. Chem. Soc.*, 1961, 285.
179. MC DONALD R.W., US Pat. 2,828,286 (1958)
180. GEDVER H.W., DICKEY J.B., US Pat. 2,675,372 (1954)
181. SHOKAL E.C., US Pat. 2,840,617 (1958)
182. BEVĚS M., PEŠKA J., WICHTERLE O., *Chem. a. Ind. (London)* 1962, 562.
183. SROGAL E.C., US Pat. 2,768,153 (1956)
184. SNYDER S.H., US Pat. 2,825,458 (1958)
185. BALBIZIN S.A., IGNATINWA M.A., *Doklady Ak. Nauk SSSR*, 109, 771 (1956)
186. CARTY A.J., TUCK D.C., *J. Chem. Soc. A*, 1956, 1081.
187. VEIDIS M.V., PALENIK G.J., *J. Chem. Soc. D*, 1969, 586.
188. CARTY A.J., *Am. J. Chem.*, 45, 344 (1967)
189. BRATTIN J.R., OZIN G.A., *J. Chem. Soc. A*, 1968, 2737.
190. ISSLEIB K., BIERMANN B., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 347, 39 (1966)
191. GRIM S.O., Mc FARLANE W., *Can. J. Chem.*, 1968, 46, 2071.
192. HEIN F., ISSLEIB K., RABOLD H., *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, 287, 208 (1956)
193. LOHNE H.J., KINZEL A.R., FRANZEN V., US Pat. 3,499,039 (1970)
194. KAMAI G., WALWEDINOW H.K., ISMAGILOV R.K., *Žurn. Obšč. Chim.*, 1969, 379.
195. de LOTH P., *Comp. Rend.*, 261, 4758 (1965)
196. MIRVISS S.B., DOUGHERTY H.W., LOONEY R.W., US Pat. 3,310,547 (1967)



197. NIKOŁAJEW A.W., JURTON A.I., *Zurn.Fiz.Chim.*, 39, 2918 (1965)
198. DRYSDALE J.D., B.Sc.Thesis, Oxford 267, (1951)
199. TUTT M., B.Sc.Thesis, Oxford 267, (1946)
200. MOELLER T., PUNDSACK F.L., COHEN A.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 72, 2615 (1954)
201. KUBALA J., MIECZKOWSKA E., *Zesz.Nauk.Pol.Sl., Chemia* 47, 83 (1969)
202. MIECZKOWSKA E., *Chem.Anal.*, 15, 509 (1970)
203. PEPPARD D.F., MASON G.W., MAIER J.P., *J.Inorg.& Nucl. Chem.*, 3, 215 (1956)
204. STRAFFORD H., *Analyst* 78, 733 (1953)
- 205., WELCHER F.J., *Analityczne zastosowanie kwasu wersenowego*, Warszawa 1963.
206. HECKER E., *Metody podziału w laboratorium chemicznym*, PWN 1958.
207. GOBLE A.G., MADDOCK A.G., *J.Inorg.& Nucl.Chem.* 7, 94 (1958)
208. TAUBE M., *J.Inorg.& Nucl.Chem.*, 12, 174 (1959)
209. SIKIERSKI S., *J.Inorg.& Nucl.Chem.*, 24, 205 (1962)
210. SMULK W., SIKIERSKI S., *J.Inorg.& Nucl.Chem.*, 24, 1651 (1962)
211. NELSON A.D., FASCHING J.L., Mc DONALD R.L., *J.Inorg. & Nucl.Chem.*, 27, 447 (1965)
212. HISHIMURA S., *J.Phys.Chem.*, 72, 1297 (1968)
213. GOOD M.L., BRYAN S.B., *J.Inorg.& Nucl.Chem.*, 20, 140 (1961)
214. OSWALD W., *Z.phys.Chem.*, 2, 270 (1888)
215. KOHLRAUSCH F., *Fizyka laboratoryjna t.2*, Warszawa 1961.
216. FOSS R.M., KRAUS C.A., *J.Am.Chem.Soc.*, 55, 476 (1933)
217. FOSS R.M., *Trans.Faraday Soc.*, 22, 594 (1936)
218. WALDEN P., *Z.phys.Chem.*, 94, 263 (1920)
219. WALDEN P., *Z.phys.Chem.*, 100, 512 (1922)

220. NIKOLAJEW A.W., JURTOV A.I., *Žurn.Fiz.Chim.*, 51, 1329 (1967)
221. FRANK-ZMIENIECKIJ D.A., *Difuzja i ciepłopieredacza w chemicznej kinetyce*, Ak.Nauk SSSR 1947.
222. STARIK I.E., JURTOV A.I., *Radjochemija* 5, 466 (1964).
223. PANCZENKOW G.M., LEBIEDIEW W.P., *Kinetyka chemiczna i kataliza* PWT Warszawa 1964.
224. ARRHENIUS S., *S.phys.Chem.*, 4, 226 (1889)
225. SMITH J.M., *Kinetyka procesów chemii stosowanej*, PWT Warszawa 1960.



BG Politechniki Śląskiej  
nr inw.: 104 - 549



**Cz.Ab R-549**