

Высаливание при экстракции кислот и некоторых радиоактивных элементов

Сообщение I. ОСМОТИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ И ВЫСАЛИВАНИЕ

Ю. Г. ФРОЛОВ, Н. В. ГАВРИЛОВ

УДК 621.039.327

В настоящем сообщении излагаются теоретические предпосылки, которые в дальнейшем берутся за основу при обсуждении экспериментальных результатов по высаливанию при экстракции кислот и некоторых радиоактивных элементов.

И. М. Сеченов [1] еще в прошлом веке вскрыл сущность высаливания, связав его с уменьшением эффективной концентрации воды. В настоящее время этот факт является установленным и количественно выражается изменением коэффициентов активности высаливаемого компонента, т. е. высаливание непосредственно связано с термодинамикой многокомпонентных растворов и, как правило, концентрированных растворов. Отсюда ясны все трудности теоретического расчета этого процесса.

Эффективность того или иного высаливателя определяется его способностью к гидратации. Обычно гидратацию связывают с зарядами и размерами ионов. Но очевидно, что гидратация определяется многообразием индивидуальных свойств веществ, совокупность которых не может быть сведена к величинам зарядов и радиусов ионов. В последние годы способность электролитов к гидратации при расчете коэффициентов активности определяется гидратными числами, которые лучше отражают индивидуальные свойства веществ, так как являются в какой-то мере результирующей характеристикой [2, 3]. Но в то же время известно, что экспериментальные значения гидратных чисел сильно зависят от методов их определения и могут отличаться в несколько раз. Кроме того, методы расчета высаливания, или коэффициентов активности, основанные на учете некоторых постоянных параметров, не могут отразить изменение гидратации с концентрацией, что характерно для растворов электролитов.

Таким образом, эти методы представляют интерес лишь для качественной оценки изменения коэффициентов активности высаливаемого вещества.

В качестве критерия высаливания особое место занимает коэффициент Харнеда. Обнаружено большое число систем, изменение коэффициентов активности в которых удовлетворительно описывается правилом Харнеда [4]. Но изве-

стно также, что коэффициент Харнеда может быть получен только лишь при обработке экспериментальных данных по каждой многокомпонентной системе. Кроме того, коэффициент Харнеда весьма чувствителен к погрешностям, допускаемым при определении коэффициентов активности. Так, например, в работе [5] показано, что погрешность в определении коэффициентов активности до 2% приводит к отклонениям коэффициента Харнеда до 10%. Следует отметить, что, поскольку в настоящее время не существует строгого термодинамического толкования понятия «ионная сила», в рамках которой справедливо правило Харнеда, попытки теоретически рассчитать коэффициент Харнеда несовершенны.

В данной работе предлагается использовать в качестве критерия эффективности высаливателей их моляльные средние ионные, изопиестические, осмотические коэффициенты. Как известно, осмотический коэффициент, характеризующий изменение активности растворителя, является строгим термодинамическим параметром раствора электролита. В бинарном растворе он также определяет способность растворенного электролита связывать воду, учитывая все его индивидуальные свойства. Необходимо подчеркнуть, что осмотический коэффициент учитывает и имеющееся взаимодействие между ионами и молекулами растворенного электролита. Осмотические коэффициенты для бинарных растворов определены в широком интервале концентраций для большинства распространенных электролитов с высокой точностью и табулированы в монографии Робинсона и Стокса [2].

Моляльный осмотический коэффициент электролита в бинарном растворе определяется известным соотношением

$$\ln a = -0,001 W \nu m \varphi, \quad (1)$$

где a — активность растворителя; W — молекулярный вес растворителя; ν — стехиометрическое число ионов электролита; m — моляльная концентрация электролита в растворе; φ — моляльный средний ионный осмотический коэффициент.

В многокомпонентных растворах осмотический коэффициент обычно определяется этим

же уравнением при условии, что член νm заменяется на общую ионную концентрацию компонентов. В уравнении (1) обращает на себя внимание то, что величина $\ln a$ определяет энергию связи воды, а поэтому при отсутствии химического взаимодействия между электролитами она может быть представлена в виде суммы эффектов каждого электролита многокомпонентного раствора. Это можно сделать в том случае, если предположить, что взаимодействие между ионами разных электролитов в смешанном растворе будет таким же, как и в бинарных растворах этих электролитов, находящихся с ним в изопиестическом равновесии. Тогда можно записать

$$\ln a = -0,001W \sum_i \nu_i m_i \varphi_i, \quad (2)$$

где φ_i — осмотический коэффициент i -го электролита в многокомпонентном растворе.

Отсюда осмотический коэффициент смешанного раствора выражается через осмотические коэффициенты компонентов этого раствора соотношением

$$\varphi_{см} = \frac{\sum_i \nu_i m_i \varphi_i}{\sum_i \nu_i m_i}. \quad (3)$$

Учитывая сделанные допущения, можно предположить, что при отсутствии химического взаимодействия между электролитами в растворах процессы смешения будут определяться исключительно перераспределением воды. Но так как способность электролита связывать воду определяется его осмотическим коэффициентом, то эта способность и соответственно осмотические коэффициенты данного электролита должны быть равны в бинарном и многокомпонентных растворах, имеющих одинаковые активности воды. В согласии с этим уравнения (2) и (3) примут следующий вид:

$$\ln a = -0,001W \sum_i \nu_i m_i \varphi_i^{00}, \quad (4)$$

$$\varphi_{см} = \frac{\sum_i \nu_i m_i \varphi_i^{00}}{\sum_i \nu_i m_i}, \quad (5)$$

где φ_i^{00} — осмотический коэффициент i -го электролита в бинарном растворе, находящемся в изопиестическом равновесии с многокомпонентным раствором, или изопиестический осмотический коэффициент.

Таким образом, изопиестический осмотический коэффициент однозначно определяет спо-

собность электролита связывать воду в бинарном и многокомпонентном растворах.

На основе изложенных представлений, используя уравнения (1) и (4), авторы [6] получили экспериментально установленное Здановским правило [7]

$$\sum_i \frac{m_i}{m_i^{00}} = 1. \quad (6)$$

Так как во всех рассуждениях оговаривалось лишь условие отсутствия взаимодействия между компонентами, то из этого следует, что правило Здановского не должно быть ограничено солевыми системами с общим ионом, как считают авторы работ [5, 8].

В связи с этим значительно расширяются границы применения уравнения Микулина [8], по которому рассчитываются коэффициенты активности компонентов в смешанных растворах, подчиняющихся правилу Здановского:

$$\gamma_K = \frac{\nu_K m_K^{00} \gamma_K^{00}}{\sum_i \nu_i m_i}. \quad (7)$$

Несколько позднее иным путем это уравнение было получено Вдовенко и Рязановым [9].

Уравнение Микулина позволяет рассчитать коэффициенты активности компонентов в многокомпонентном растворе, если известна зависимость активности растворителя от состава соответствующих бинарных растворов или известны значения осмотических коэффициентов.

Чтобы показать непосредственную связь коэффициентов активности компонентов с их изопиестическими осмотическими коэффициентами в смешанном и бинарном растворах, достаточно совместно решить уравнения (7) и (1) для изопиестических смешанного и бинарного растворов:

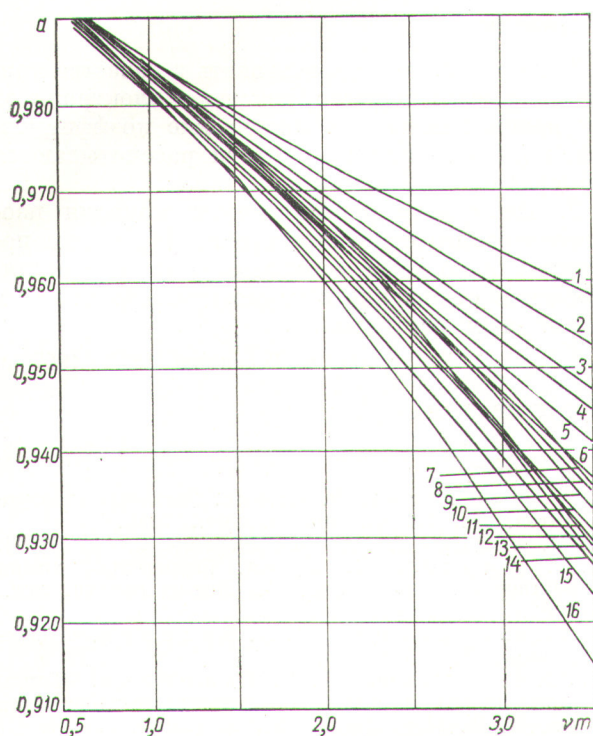
$$\frac{\gamma_K}{\varphi_{см}} = \frac{\gamma_K^{00}}{\varphi_K^{00}}. \quad (8)$$

Отсюда следует, что в изопиестических смешанном и бинарном растворах отношения коэффициентов активности данного компонента к осмотическим коэффициентам равны.

Внутри многокомпонентного раствора между этими коэффициентами разных электролитов существует следующее соотношение [совместное решение уравнений (7) и (1)]:

$$\frac{\gamma_1 \varphi_1^{00}}{\gamma_1^{00}} = \frac{\gamma_2 \varphi_2^{00}}{\gamma_2^{00}} \quad \text{или} \quad \frac{\gamma_i \varphi_i^{00}}{\gamma_i^{00}} = \text{const}. \quad (9)$$

Уравнения (8) и (9) показывают, что для растворов, в которых отсутствует химическое



Зависимость активности растворителя в бинарных растворах от полной концентрации электролитов:

- 1 — KNO_3 ; 2 — NH_4NO_3 ; 3 — CsCl ; 4 — KCl ; 5 — NaCl ;
 6 — HNO_3 ; 7 — SrCl_2 ; 8 — MnCl_2 ; 9 — CaCl_2 ; 10 — HCl ;
 11 — HClO_4 ; 12 — MgCl_2 ; 13 — CaBr_2 ; 14 — HBr ; 15 — HJ ;
 16 — $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

взаимодействие между компонентами, коэффициенты активности компонентов, или их высаливающая способность, определяются исключительно осмотическими коэффициентами.

Для определения эффективности высаливателей необходимо построить графики зависимости $a = f(v_m)$ для бинарных растворов (см. рисунок). Эта зависимость выражается уравнением (1), из которого следует, что относительное положение кривых определяется только осмотическими коэффициентами электролитов. Чем больше значение осмотического коэффициента, или чем круче ход кривой, тем эффективнее высаливающее действие электролита. Например, хлорид стронция в области небольших ионных концентраций является менее эффективным высаливателем, чем азотная кислота (см. рисунок). Однако при $v_m \approx 3,3$ кривые, характеризующие эти электролиты, пересекаются, и в области более высоких ионных концентраций SrCl_2 является более сильным высаливателем, чем HNO_3 . Аналогичная трансформация относительной эффективности высаливающих свойств электролитов имеет место в системах

$\text{HNO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$; $\text{HNO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$;
 $\text{HNO}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и др.

Следует отметить, что если рассматривать зависимость активности растворителя не от ионной концентрации v_m , а просто от концентрации m , по которой обычно определяют изопиестические концентрации, то указанная закономерность может не соблюдаться, так как расположение кривых в общем случае будет определяться не осмотическим коэффициентом, а величиной $v\varphi$. В то же время зависимость, приведенная на рисунке, сохраняет силу для определения изопиестических концентраций, необходимых для расчета коэффициентов активности по уравнению Микулина, так как правило Здановского остается без изменения при использовании вместо моляльных концентраций ионных концентраций компонентов.

Используя известные уравнения, можно легко показать, что изопиестические осмотические коэффициенты непосредственно связаны с коэффициентом Харнеда. Киргинцевым [10] получено уравнение, связывающее коэффициент Харнеда с изопиестическими концентрациями. Так как отношение изопиестических концентраций для электролитов 1—1 равно обратному отношению их изопиестических осмотических коэффициентов, то, заменяя первое отношение вторым, получим желаемое соотношение. Из этого соотношения следует, что если изопиестические осмотические коэффициенты равны, то коэффициент Харнеда равен нулю. Это говорит о том, что если высаливатель и высаливаемое вещество имеют одинаковые изопиестические осмотические коэффициенты, то действие высаливателя аналогично действию самого высаливаемого вещества. Правило Харнеда при условии, что электролит высаливает сам себя, дает значение для коэффициента Харнеда, равное нулю.

В связи с тем что высаливание имеет большое значение в радиохимических производствах и исследованиях при извлечении микроколичеств веществ, следует обратить внимание на возможность определения коэффициентов активности микрокомпонента в присутствии макроколичеств высаливателя по уравнению Микулина.

Пренебрегая концентрацией микрокомпонента, можно считать, что общая ионная концентрация в знаменателе правой части уравнения (7) и изопиестическая концентрация бинарного раствора высаливателя будут равны концентрации высаливателя в смешанном растворе. Таким образом, изопиестическая концентрация

высаливаемого электролита при бесконечном разбавлении в смешанном растворе определяется исходной концентрацией высаливателя. Коэффициент активности электролита 1 при бесконечном разбавлении в присутствии макроионности высаливателя 2 будет равен

$$\gamma_{01} = \frac{\nu_{01} m_{01}^{00} \gamma_{01}^{00}}{\nu_2 m_2} \quad (10)$$

Если имеется два раствора, в одном из которых в качестве микрокомпонента присутствует вещество 1 и макрокомпонента — вещество 2, а в другом — наоборот, то при равных ионных концентрациях макрокомпонентов отношение коэффициентов активности микрокомпонентов в этих растворах выразится соотношением

$$\frac{\gamma_{01}}{\gamma_{02}} = \frac{\nu_{01} m_{01}^{00} \gamma_{01}^{00}}{\nu_{02} m_{02}^{00} \gamma_{02}^{00}} \quad (11)$$

Робинсон и Стокс в работе [2] для смешанных растворов соляной кислоты и хлористого натрия установили «парадоксальный результат: коэффициент активности соляной кислоты в растворе, содержащем фактически только хлорид натрия, почти равен коэффициенту активности хлорида натрия в растворе, содержащем только соляную кислоту».

Объяснение этого результата следует из уравнения (11). Коэффициенты активности микрокомпонентов в таких двух растворах будут близки, если будут близки их величины $\nu m^{00} \gamma^{00}$. Для растворов соляной кислоты и хлористого натрия их отношение в широких пределах концентраций близко к единице.

Выводы

1. Предлагается использовать в качестве критерия высаливающего действия электролитов их изоэстические осмотические коэффициенты, коэффициенты активности рассчитываются по уравнению Микулина.

2. На основе использования понятия изоэстического осмотического коэффициента получены некоторые соотношения и следствия, имеющие отношение к термодинамике простых смешанных растворов.

Поступила в Редакцию 18/X 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Сеченов. Собрание сочинений, Т. I. М., 1907.
2. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963.
3. М. А. Розен. «Атомная энергия», 2, 445 (1957).
4. Г. Харнед, Б. Оуэн. Физическая химия растворов электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1952.
5. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов. «Радио-химия», 7, 545 (1965).
6. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов. «Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева», 56, 61 (1967).
7. А. Б. Здановский. «Труды соляной лаборатории АН СССР», 6, 1 (1936).
8. Г. И. Микулин. Рефераты докладов V Украинской республиканской конференции по физической химии. Киев, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 177; Тезисы докладов Симпозиума по проблеме всаливания — высаливания жидкости из растворов. Каунас, Литовская сельскохозяйственная академия. 1963, стр. 17.
9. В. М. Вдовенко, М. А. Рязанов. «Радио-химия», 7, 31 (1965).
10. А. Н. Киргинцев. «Докл. АН СССР», 157, 396 (1964).

Влияние изотопного замещения на вязкость газов

Н. Е. МЕНАБДЕ

УДК 621.039.3

В работах [1—7] показано, что различие в физических свойствах изотопных аналогов обусловлено не только различием в их массах, но и неидентичностью их энергии межмолекулярного взаимодействия. Ввиду того что межмолекулярные силы связывают общие свойства газов, исследование влияния изотопного замещения на вязкость газов представляет значительный интерес.

Согласно теории явлений переноса в газах [8], повышение молекулярного веса M при замещении одного изотопа его тяжелым анало-

гом сопровождается увеличением коэффициента вязкости η пропорционально $M^{1/2}$. Между тем при сравнении экспериментальных данных вязкости изотопов водорода [9—11] с результатами теории наблюдается расхождение, что проявляется в отличии величины $(\eta_T/\eta_L)_{\text{эксп}}$ от $(M_T/M_L)^{1/2}$, где «Т» и «Л» означают тяжелый и легкий изотопы. Учет дифракционных эффектов [8] не только не приводит к согласию экспериментальных и теоретических данных при средних температурах ($T \approx 300^\circ \text{K}$), а наоборот, увеличивает расхождение. По-види-