

гировали из растворов HNO_3 . На рис. 2 показана зависимость экстракции Np(V) и Np(VI) от концентрации HNO_3 при концентрации нептуния $0,65 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Время контакта фаз — 5 мин. Из рис. 2 следует, что пятивалентный нептуний экстрагируется более чем на 80% при концентрациях HNO_3 начиная с 6 н. В оптимальных условиях для экстракции Np(IV) пятивалентный нептуний менее чем на 2% переходит в органическую фазу. Экстракция Np(VI) в меньшей степени зависит от концентрации кислоты и довольно значительна в интервале 1—8 н. HNO_3 . Низкая экстрагируемость Np(V) из 1 н. HNO_3 позволяет проводить предварительную экстракцию с целью сброса экстрагирующихся элементов. Последнее чрезвычайно расширяет возможности применения ТФФ для очистки нептуния и выгодно дополняет другое важное достоинство применения ТФФ в качестве экстрагента — легкость реэкстракции и повторных экстракций из реактанта.

Поступила в Редакцию 28/XI 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Мец, Г. Уотерберри. Аналитическая химия трансурановых элементов. М., Атомиздат, 1967.
2. Ю. П. Новиков, П. Н. Палей, М. Н. Маргорица. «Атомная энергия», 26, 66 (1969).
3. S. Tribalat. *Analyt. chim. acta*, 3, 113 (1949); 4, 228 (1950); 5, 115 (1951).
4. Р. М. Даймонд, Д. Г. Так. Экстракция неорганических соединений. М., Госатомиздат, 1962.
5. И. П. Алимарин, С. В. Макарова. *Ж. аналит. хим.* 17, 1072 (1962).
6. А. В. Давыдов и др. «Атомная энергия», 25, 493 (1968).
7. J. Ryan. *J. Phys. Chem.*, 64, 1375 (1960).
8. А. Д. Гельман и др. Комплексные соединения трансурановых элементов. М., Изд-во АН СССР, 1961.
9. В. С. Колтунов. Кинетика окислительно-восстановительных реакций урана, нептуния, плутония. М., Атомиздат, 1965.
10. J. Brothers, R. Hart, W. Mathers. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 7, 85 (1958).
11. J. Axelrod, E. Swift. *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 33 (1940).

Высаливание при экстракции кислот и некоторых радиоактивных элементов

Сообщение II. ВЫСАЛИВАНИЕ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ АЗОТНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ ТРИ-*n*-БУТИЛФОСФАТОМ

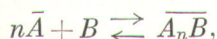
Ю. Г. ФРОЛОВ, Г. И. НАСОНОВА, Л. А. БЕЛОУСОВА, И. Д. АПТЕР

УДК 621.039.327

В предыдущем сообщении [1] предложено использовать в качестве критерия высаливающей способности веществ их изотермические осмотические коэффициенты. Приведены закономерности, которые определяют высаливание в гомогенных системах.

При переходе к гетерогенным системам (экстракция, адсорбция и др.) значительно осложняется расчет высаливания, так как в этом процессе принимает участие и извлекающая фаза. В работе [2] получено строгое соотношение для общего эффекта высаливания в гетерогенных системах и определены его составляющие.

В случае извлечения в результате химической реакции присоединения по уравнению



что обычно и предполагается при экстракции азотной и хлорной кислот три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ), общий эффект высаливания выражается

соотношением

$$W_{\text{общ}} = \left(\frac{m_{B1}}{m_{B2}} \right)^{v-1} \left(1 + \frac{v_{\text{выс}} m_{\text{выс}}}{v_{\text{м}} m_{B1}} \right)^{v-} \times \\ \times \left(\frac{\gamma_{\pm B1}}{\gamma_{\pm B2}} \right)^v \frac{\bar{\gamma}_{A_n B2}}{\bar{\gamma}_{A_n B1}} \cdot \frac{\bar{a}_{A1}}{\bar{a}_{A2}}, \quad (1)$$

где $W_{\text{общ}} = D_1/D_2$ — общий эффект высаливания, равный отношению коэффициентов распределения извлекаемого вещества с высаливателем (D_1) и без него (D_2)*; $\left(\frac{m_{B1}}{m_{B2}} \right)^{v-1} = W_K$ — концентрационный эффект, связанный с изменением равновесной концентрации извлекаемого вещества в водной фазе; $v = v_+ + v_-$ — стехиометрический коэффициент извлекаемого вещества; $\left(1 + \frac{v_{\text{выс}} m_{\text{выс}}}{v_{\text{м}} m_{B1}} \right)^{v-} = W_{\text{о.и}}$ — эффект одноименного иона в водной фазе; $v_{\text{выс}}$ — стехиометрический коэффициент

* Индекс 1 всюду обозначает систему с высаливателем, индекс 2 — без высаливателя.

иона высаливателя, одноименного с ионом высаливаемого электролита; $m_{\text{выс}}$ — концентрация высаливателя; $(\gamma_{\pm 1}/\gamma_{\pm 2})^v = W_{\gamma \pm}$ — эффект высаливания, связанный с изменением коэффициентов активности извлекаемого вещества в водной фазе (рассчитывался по уравнению Микулина); $\bar{a}_{A1}^n/\bar{a}_{A2}^n = \bar{W}_A$ — эффект высаливания, связанный с изменением активности извлекающего вещества. В данной работе это отношение принималось равным отношению концентрации «свободного» ТБФ. Неидеальность органической фазы учитывалась коэффициентами активности образующегося комплекса; $\bar{\gamma}_{A_n B_2}/\bar{\gamma}_{A_n B_1} = \bar{W}_\gamma$ — эффект высаливания, связанный с изменением коэффициентов активности образующегося комплекса в органической фазе. Он возникает вследствие изменений активности воды с введением высаливателя и благодаря взаимодействию между комплексом и экстрагентом. Этот эффект определяли после расчета всех эффектов исходя из экспериментально полученного общего эффекта $W_{\text{общ}}$.

Если какой-либо из эффектов равен единице, то это значит, что данная составляющая не изменилась при добавлении высаливателя. Если эффект меньше или больше единицы, то он способствует соответственно всаливанию или высаливанию.

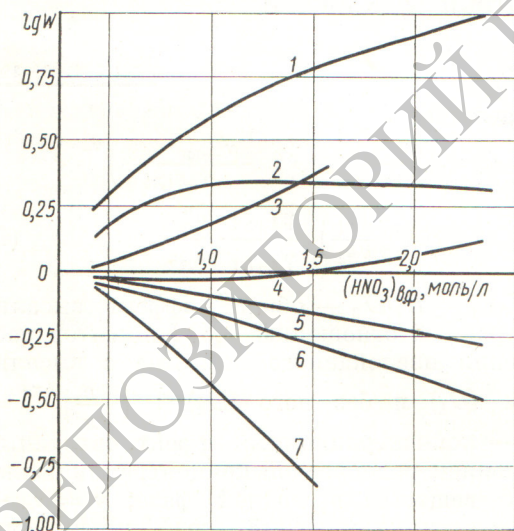


Рис. 1. Эффекты самовысаливания HNO_3 по отношению к точке на изотерме, соответствующей равновесной концентрации в водной фазе 0,25 М:

1 — W_K ; 2 — $W_{\text{общ}}$; 3, 7 — соответственно $\bar{W}_\gamma$ и $\bar{W}_A$ в предположении образования комплекса $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{ТБФ}$; 4 — $W_{\gamma \pm}$; 5, 6 — $\bar{W}_A$ и $\bar{W}_\gamma$ соответственно в предположении образования комплекса $\text{HNO}_3 \cdot \text{ТБФ}$.

Уравнение (1) иногда удобнее использовать в логарифмической форме:

$$\lg W_{\text{общ}} = \lg W_K + \lg W_{o.и} + \lg W_{\gamma \pm} + \lg \bar{W}_\gamma + \lg \bar{W}_A \quad (2)$$

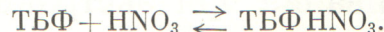
или

$$\lg D_1 = \lg D_2 + \lg W_K + \lg W_{o.и} + \lg W_{\gamma \pm} + \lg \bar{W}_\gamma + \lg \bar{W}_A \quad (3)$$

В этом случае отсутствие эффекта определяется нулевым значением логарифма соответствующей величины, всаливание — отрицательным, высаливание — положительным.

В данной работе влияние каждой составляющей высаливания на общий эффект было исследовано при экстракции азотной и хлорной кислот 50%-ным по объему (1,83 М) раствором ТБФ в ортоксилоне. Содержание кислот в органической фазе определялось титрованием в спиртовом растворе водным раствором едкого натра. Индикатором служил бромтимоловый синий.

Изотерма экстракции HNO_3 практически совпала с результатами работы [3]. Считается установленным [4—8], что HNO_3 взаимодействует с ТБФ по уравнению



В работах [5—8] отмечалось, что постоянство константы экстракции не соблюдается, если вместо концентраций HNO_3 в водной фазе подставить ее активности, и что это связано с изменением коэффициентов активности компонентов в органической фазе. Из работ, посвященных экстракции хлорной кислоты, следует, что комплексообразование ТБФ с HClO_4 более сложно, чем с HNO_3 . Высказываются предположения об образовании комплексов состава $\text{HClO}_4 \cdot \text{ТБФ}$ [9], $\text{HClO}_4 \cdot 4\text{ТБФ}$, $2\text{HClO}_4 \cdot 4\text{ТБФ}$ [10].

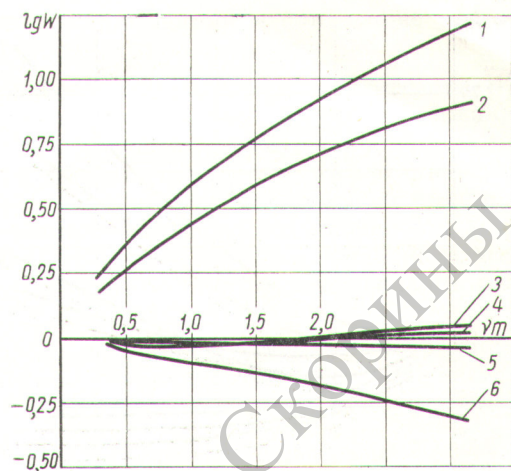
С учетом сказанного выше были рассчитаны эффекты самовысаливания (при отсутствии высаливателей) азотной и хлорной кислот относительно точки, соответствующей равновесной концентрации в водной фазе 0,25 М. Из рис. 1 видно, что общий эффект самовысаливания $W_{\text{общ}}$ азотной кислоты с ростом ее концентрации увеличивается, а затем медленно падает, несмотря на значительный постоянный рост концентрационного эффекта W_K и увеличение коэффициентов активности в водной фазе $W_{\gamma \pm}$. Последние компенсируются эффектами всаливания органической фазы (происходит высаливание из органической фазы) как за счет уменьшения концентрации «свободного» ТБФ

($\bar{W}_A$), так и за счет изменения коэффициентов активности образующегося комплекса $\bar{W}_\gamma$. На рис. 1 эти эффекты представлены в предположении образования комплексов $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$ и $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$. В первом случае кривая $\bar{W}_\gamma$ указывает на увеличение коэффициентов активности комплекса $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$, во втором — на уменьшение для комплекса $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$. Из этого следует, что органическую фазу можно рассматривать как идеальную только при учете наличия в ней и тех, и других комплексов, т. е. HNO_3 образует с ТБФ ряд последовательных комплексов, содержание которых зависит от соотношения концентраций ТБФ и HNO_3 в органической фазе. Расчет показывает, что для исследованных условий экстракция HNO_3 удовлетворительно описывается до равновесной концентрации в водной фазе $\sim 3,0 \text{ M}$ в предположении образования комплексов: 1) $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$ и 2) $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$ с константами $K_1 = 0,45 \pm 0,01$ и $K_2 = 0,05 \pm 0,005$ соответственно.

Подобный анализ результатов по экстракции HClO_4 показывает, что для нее эффект органической фазы играет еще большую роль. Чтобы эффект $\bar{W}_\gamma$ был минимальным, необходимо для исследованных условий предположить наличие в органической фазе комплексов $\text{HClO}_4\text{ТБФ}$ и $\text{HClO}_4\text{ТБФ}$ с константами $K_1 = 0,3 \pm 0,01$ и $K_2 = 0,02 \pm 0,005$ соответственно. Это подтверждает предположение о последовательном комплексообразовании кислот с ТБФ, которое не ограничено комплексами указанных составов.

При исследовании высаливания азотной и хлорной кислот применялись нитраты, перхлораты, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов. На основании результатов работ [3, 11] принималось, что соляная кислота из смесей ее с азотной и хлорной кислотами в условиях выполненных экспериментов не экстрагировалась. Эффекты высаливания органической фазы рассчитывались в предположении образования комплексов $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$ и $\text{HClO}_4\text{ТБФ}$.

Чтобы показать значение концентрационного эффекта W_K , на рис. 2 представлена наиболее характерная (из исследованных систем) в этом отношении система азотная кислота — нитрат лития. Исходная концентрация HNO_3 равна $0,25 \text{ M}$. Из рис. 2 следует, что для этой системы характерны незначительные эффекты высаливания $W_{\gamma\pm}$, $\bar{W}_A$ и $\bar{W}_\gamma$ во всем исследованном интервале ионных концентраций нитрата лития.



Р и с. 2. Эффекты высаливания HNO_3 в присутствии нитрата лития:

1 — $W_{\text{о.и.}}$; 2 — $W_{\text{общ.}}$; 3 — $W_{\gamma\pm}$; 4 — $\bar{W}_\gamma$; 5 — $\bar{W}_A$; 6 — W_K .

Значительные эффекты высаливания, связанные с изменением концентрации одноименного иона $W_{\text{о.и.}}$, сопровождаются всаливающими концентрационными эффектами W_K . В результате общие эффекты высаливания имеют промежуточные значения. Следует заметить, что концентрационный эффект всегда направлен против общего эффекта (кроме самовысаливания).

Так как эффекты высаливания, связанные с изменением концентраций компонентов в фазах W_K , $W_{\text{о.и.}}$ и $\bar{W}_A$, достаточно очевидны и легко рассчитываются, наибольшее внимание было обращено на закономерности изменения эффектов высаливания, определяемых коэффициентами активности кислот в водной фазе $W_{\gamma\pm}$ и комплексов $\text{HNO}_3\text{ТБФ}$ и $\text{HClO}_4\text{ТБФ}$ в органической фазе $\bar{W}_\gamma$. Для этого сначала в качестве высаливателей использовались соли без одноименного иона (хлориды), а методика эксперимента была такой, чтобы равновесные концентрации кислот в водной фазе с высаливателем и без него оставались постоянными. Это достигалось насыщением органической фазы соответствующим исходным раствором, для чего было достаточно пяти контактов. В таких экспериментах должны были наблюдаться эффекты $W_{\gamma\pm}$, $\bar{W}_A$ и $\bar{W}_\gamma$.

Зависимости общих эффектов высаливания HNO_3 и HClO_4 от ионной концентрации различных высаливателей представлены на рис. 3 и 4, из которых следует, что индивидуальность

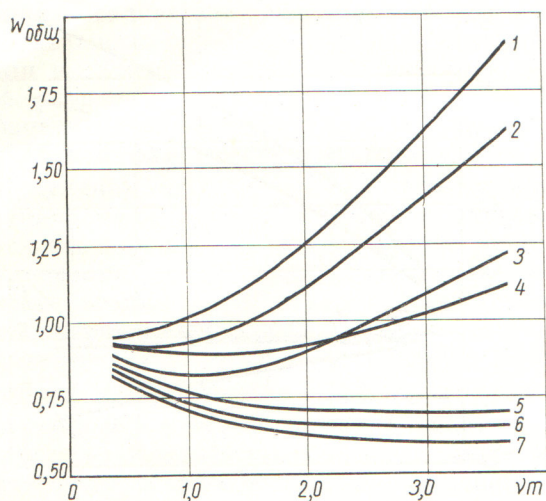


Рис. 3. Зависимость общих эффектов высаливания HNO_3 от ионной концентрации γm различных высаливателей:

1 — LiCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — SrCl_2 ; 4 — NaCl ; 5 — KCl ; 6 — BaCl_2 ; 7 — CsCl .

высаливателей более заметна в случае HNO_3 .

Эффекты высаливания $W_{\gamma\pm}$, связанные с изменением коэффициентов активности кислот в водной фазе, рассчитывались по уравне-

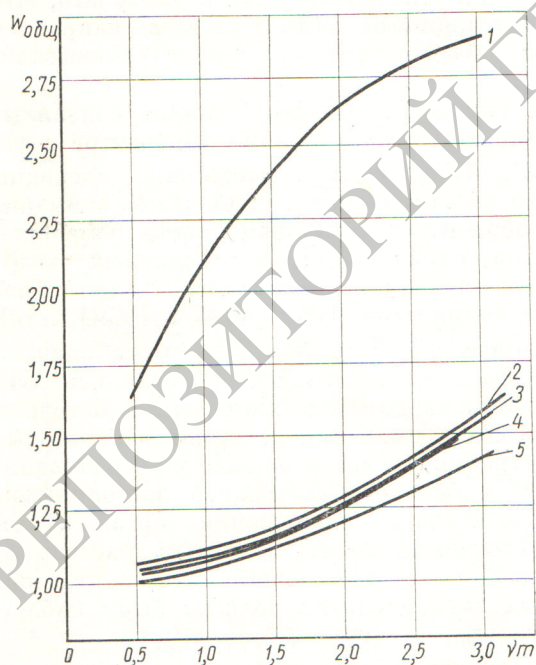


Рис. 4. Зависимость общих эффектов высаливания HClO_4 от ионной концентрации γm различных высаливателей:

1 — NaClO_4 ; 2 — SrCl_2 ; 3 — LiCl ; 4 — BaCl_2 ; 5 — CaCl_2 .

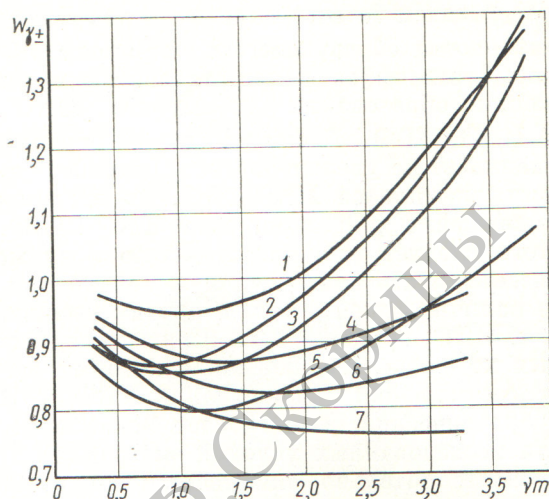


Рис. 5. Эффекты высаливания HNO_3 в водной фазе, обусловленные изменением коэффициентов активности в присутствии различных высаливателей:

1 — LiCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — SrCl_2 ; 4 — NaCl ; 5 — BaCl_2 ; 6 — KCl ; 7 — CsCl .

нию Микулина, которое, как было показано ранее [12], вполне удовлетворительно может быть использовано и для некоторых систем без общего иона. Из рис. 5 следует, что значения коэффициентов активности кислот в водной фазе с увеличением ионной концентрации высаливателя проходят через минимум, т. е. повторяют их изменения от концентрации в бинарных растворах. Относительное расположение кривых для различных высаливателей находится в соответствии со значениями их осмотических коэффициентов, характеризующих высаливающую способность электролитов. Этим же объясняется и пересечение кривых. Сопоставление эффектов высаливания $W_{\gamma\pm}$ азотной и хлорной кислот показывает, что для HClO_4 они несколько больше. Это обусловлено более быстрым ростом коэффициентов активности HClO_4 с увеличением ее концентрации в бинарном растворе, чем азотной кислоты.

Эффекты высаливания органической фазы $\bar{W}_A$ и $\bar{W}_\gamma$, как уже упоминалось, связаны между собой. Вклад каждого из них в общий эффект органической фазы зависит от состава комплекса, образующегося в органической фазе. Чем больше принятый для расчета состав комплекса будет соответствовать реально образующемуся, тем меньше будет меняться эффект $\bar{W}_\gamma$. Эффекты $\bar{W}_A$, вызываемые изменением «свободной» концентрации ТБФ, как и концентрационные W_K , всегда противоположны общим эффектам $W_{\text{общ}}$.

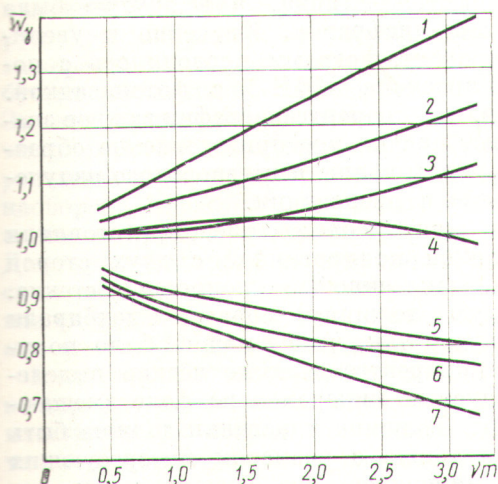


Рис. 6. Эффекты высаливания HNO_3 в органической фазе, обусловленные изменением коэффициентов активности комплекса HNO_3 ТБФ:

1 — LiCl ; 2 — CaCl_2 ; 3 — NaCl ; 4 — SrCl_2 ; 5 — KCl ; 6 — CsCl ; 7 — BaCl_2 .

Зависимости эффектов $\bar{W}_\gamma$, обусловленных неидеальностью органической фазы, от ионных концентраций различных высаливателей показаны на рис. 6.

Необходимо отметить, что эффекты $\bar{W}_\gamma$ определяются с меньшей точностью, чем другие, так как являются частными при делении общего эффекта, определяемого экспериментально, на все другие рассчитанные эффекты. Как видно из рис. 6, эффекты $\bar{W}_\gamma$ могут быть высаливающими и всаливающими, что зависит от применяемого высаливателя и экстрагируемого вещества. Для HNO_3 характерно увеличение эффектов $\bar{W}_\gamma$ с ростом высаливающей способности соли. Кроме того, при общем высаливании эффекты $\bar{W}_\gamma$ также высаливающие, при общем

всаливании наблюдаются всаливающие эффекты $\bar{W}_\gamma$.

При экстракции HClO_4 кривые эффектов $\bar{W}_\gamma$ располагаются в порядке, обратном высаливающей способности солей. Такое различие связано с тем, что неидеальность органической фазы определяется последовательным комплексообразованием и изменением активности воды в органической фазе. Относительная роль этих факторов для азотной и хлорной кислот различна.

По своей величине эффекты $\bar{W}_\gamma$ сравнимы с изменением коэффициентов активности экстрагируемого вещества в водной фазе.

Поступила в Редакцию 30/V 1968 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов. «Атомная энергия», 25, 39 (1968).
2. Ю. Г. Фролов. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», вып. 58, 61 (1968).
3. А. М. Розен и др. «Ж. неорг. хим.», 8, 1003 (1963).
4. Д. Р. Флэйнари. В сб. «Химия ядерного горючего». М., Госхимиздат, 1956, стр. 180.
5. Н. МсКау, Т. Неалу. Trans. Faraday Soc., 52, 633 (1956).
6. В. В. Фомин, Е. П. Майорова. «Ж. неорг. хим.», 1, 1703 (1956).
7. А. М. Розен, Л. П. Хорхорина. Там же, 2, 1956 (1957).
8. В. В. Фомин, Е. П. Майорова. Там же, 3, 540 (1958).
9. Н. С. Повицкий, А. С. Соловкин, И. В. Шилин. Там же, 3, 222 (1958).
10. В. В. Фомин, Е. П. Майорова. Там же, 5, 1100 (1960).
11. С. С. Коровин и др. Там же, 12, 2157 (1967).
12. Ю. Г. Фролов, Н. В. Гаврилов. «Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева», вып. 56, 232 (1967).

Применение метода контактной микрорентгенографии для изучения урановых руд

В. В. ВАРГА

Изучение некоторых типов урановых руд под микроскопом в отраженном свете представляет определенные трудности, если урановые минералы близки по отражательной способности к окружающим их рудным и жильным минералам. В этом случае удобно использовать метод контактной микрорентгенографии, который основан на особенностях поглощения рентгеновских лучей веществом, что позволяет отде-

лить минералы урана от окружающих минералов.

Контактная микрорентгенография впервые использовалась в металлургии для изучения сплавов, а затем получила широкое применение в биологии и медицине. Гоби [1] впервые воспользовался этим методом для исследования минералов, но до сих пор микрорентгенография в минералогии применяется недостаточ-

УДК 550.8:553.495