

Б. Д. СТЕПИН

**ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
ОТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ  
И РАСТВОРИТЕЛЯ**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 13 III 1973)

Коэффициент сокристаллизации примеси является важнейшей константой процесса разделения, осуществляемого путем выделения твердой фазы из раствора. От этой величины зависят размеры кристаллизационного каскада и затрата энергии на удаление примеси до заданного предела. Поэтому одной из актуальных задач теории процессов разделения является установление связи между коэффициентом сокристаллизации и физико-химическими свойствами солевых компонентов и растворителя.

Можно предложить следующий вариант выявления зависимости коэффициента сокристаллизации от физико-химических свойств компонентов, образующих твердый раствор.

Если записать значение коэффициента сокристаллизации микрокомпонента (случай солей с общим анионом и катионами одного и того же заряда) с использованием понятия термодинамической активности

$$D_{2,1}^0 = \frac{a_{2T}}{a_{1T}} \left( \frac{a_{1Ж}}{a_{2Ж}} \right)^{\nu} = \frac{a_{1Ж0}}{a_{2Ж0}} = \text{const}, \quad (1)$$

а затем заменить активности на парциальный молярный термодинамический потенциал смешения Гиббса ( $\Delta \bar{G}_{ij}^M$ ), то получим основное уравнение процесса сокристаллизации солевых компонентов из раствора для трехкомпонентных систем с твердой фазой переменного состава

$$RT \ln D_{2,1}^0 = (\Delta \bar{G}_{2T}^M - \Delta \bar{G}_{1T}^M) + \nu (\Delta \bar{G}_{1Ж}^M - \Delta \bar{G}_{2Ж}^M). \quad (2)$$

В этом уравнении  $D_{2,1}^0$  — термодинамический коэффициент сокристаллизации;  $\nu$  — общее число ионов, образующихся при диссоциации компонентов в жидкой фазе, индексы 1 и 2 отвечают соответственно макро- и микрокомпонентам системы, т и ж — твердой и жидкой фазам, а  $a_{ij0}$  — активности компонентов в их бинарных насыщенных чистых растворах.

Дальнейшее рассмотрение зависимости (2) мы ограничим тройными системами, содержащими один из компонентов в виде микропримеси ( $x_{1T} \rightarrow 1$ ,  $\Delta \bar{G}_{1T}^M \rightarrow 0$ ). С учетом этого замечания уравнение (2) можно преобразовать в положительную показательную функцию вида

$$RT \ln D_{2,1}^0 = \Delta \bar{H}_{2T}^M + \nu (\Delta \bar{H}_{1Ж}^M - \Delta \bar{H}_{2Ж}^M) - T \Delta \bar{S}_{2T}^M + \nu T (\Delta \bar{S}_{2Ж}^M - \Delta \bar{S}_{1Ж}^M). \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что проблема разделения веществ методом кристаллизации из растворов, проблема способности веществ образовывать твердые растворы и входить в определенную структуру неразрывно связана с разностью этих физико-химических свойств сокристаллизующихся веществ, которые определяют их энергетические характеристики.

Рассмотрим влияние отдельных членов уравнения (3) на величину  $D_{2,1}^0$ .

Парциальная молярная энтальпия смешения микрокомпонента  $\Delta \bar{H}_{2T}^M$  может быть как положительной, так и отрицательной величиной. Естественно, что для получения минимальных значений  $D_{2,1}^0$  предпочтительнее отрицательная величина.

Используя уравнение Вазашерны (1) и соотношение между интегральными и дифференциальными энтальпиями смешения, можно получить при  $x_{2T} \rightarrow 0$  и  $\sigma = 0$  (равномерное распределение примеси в твердом растворе) следующую зависимость:

$$\Delta \bar{H}_{2T}^M \approx \frac{Ac^2N(\Delta r)^2}{8r^3T} (4 + \vartheta_1 + \vartheta_2) + \Delta H_1^0 = \text{const.} \quad (4)$$

Из этого уравнения следует, что отрицательное значение  $\Delta \bar{H}_{2T}^M$  может иметь место у соединений, характеризующихся слабыми химическими связями и содержащими большие по размерам, легко поляризуемые ионы.

Для уменьшения сокристаллизации компонентов необходимо также, чтобы второе слагаемое уравнения (3) имело бы возможно большее положительное значение. Анализ экспериментальных данных показывает, что  $(\Delta \bar{H}_{1ж}^M - \Delta \bar{H}_{2ж}^M) > 0$  наблюдается при использовании таких соединений, анионы которых разрушающе действуют на структуру растворителя (например, анионы  $[J(J)_2]^-$ ,  $[TeJ_6]^{2-}$  в водном растворе). В подобных случаях величина  $\Delta \bar{H}_{2ж}^M$  будет, как правило, меньше величины  $\Delta \bar{H}_{1ж}^M$  (большая экзотермичность растворения микрокомпонента). Если к тому же микрокомпонент содержит гидрофильный катион, способный к образованию достаточно прочного акваона, то экзотермичность растворения микрокомпонента возрастает и величина  $\Delta \bar{H}_{2ж}^M$  может стать даже отрицательной.

Повышению указанной выше экзотермичности процесса смешения в жидкой фазе благоприятствует увеличение размеров общего аниона сокристаллизующихся компонентов, увеличение различия между конфигурацией ионов макрокомпонента и ячейками тетраэдрической структуры воды.

Так как (2, 3)

$$\Delta \bar{H}_{1ж}^M = vRT^2 \left( \frac{dm_1}{dT} \right) \left[ \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial m_1} \right)_T + \frac{1}{m_1} \right] \quad (5)$$

(пренебрегая влиянием примеси на величину энтальпии растворения макрокомпонента;  $m_1$  и  $\gamma_1$  — соответственно растворимость и моляльный коэффициент активности макрокомпонента в насыщенном растворе), то очевидно, что коэффициент сокристаллизации будет уменьшаться с увеличением числа ионов в кристаллизующемся компоненте, уменьшением его растворимости и с увеличением положительного значения температурного коэффициента растворимости,  $dm/dT$ . Этот вывод хорошо согласуется с исследованием ряда авторов (4).

Для регулярных растворов

$$\Delta \bar{S}_{2ж}^M - \Delta \bar{S}_{1ж}^M = \frac{1}{1+x_w} [S_w^0(x_{1ж} - x_{2ж}) - R \ln x_{2ж} + x_{1ж}S_1^0 - x_{2ж}S_2^0 + (2x_{2ж} - 1)R \ln x_w + R(1 - 2x_{1ж}) \ln x_{1ж} - \Delta S_{ж}^M]. \quad (6)$$

В этом уравнении  $x_{1ж}$ ,  $x_{2ж}$  и  $x_w$  соответственно молярные доли макро-микрокомпонентов и растворителя, а  $S_1^0$ ,  $S_2^0$  и  $S_w^0$  их стандартные энтропии.

Величина  $\Delta S_{ж}^M$  равна изменению энтропии при кристаллизации твердого раствора. В общем случае изменение величины  $\Delta S_{ж}^M$  должно быть положительным, вследствие разрушения гидратных облочков сокристаллизующихся компонентов и освобождения молекул воды из координационных сфер. Однако при дегидратации больших ионов наблюдается (5) уменьшение  $\Delta S_{ж}^M$  и тем в большей степени, чем больше радиусы и меньше заряды ионов. Такой характер изменения величины  $\Delta S_{ж}^M$  вызван очень слабым взаимодействием больших и малозарядных ионов с молекулами воды, раз-

рушающим их влияние на структуру воды. Поэтому дегидратация подобных ионов с образованием последними кристаллической решетки твердой фазы позволяет молекулам воды перейти в более упорядоченное состояние.

Из уравнения (6) также следует, что для уменьшения сокристаллизации необходимо использовать такие соединения, стандартные, энтропии которых ( $S_1^0$ ) во всяком случае больше 50 э.е. Большая же величина  $S_1^0$  характерна, как известно, для веществ, обладающих значительной молекулярной массой, слабыми химическими связями и низкой симметрией своей кристаллической решетки.

Что касается влияния растворителя на величину  $D_{2,1}^0$ , то, как это следует из уравнения (6), для кристаллизации (при удалении меньшего по размерам микрокомпонента) следует применять растворители с более высокой, чем у воды, стандартной энтропией. Этот вывод хорошо согласуется с данными (6).

Приведенный выше анализ уравнения изотермы сокристаллизации (3) позволяет сформулировать следующее правило: сокристаллизация соединений уменьшается с увеличением молекулярного веса макрокомпонента, размеров общего комплексного аниона, энтропии растворителя и различия между структурами растворителя и комплексного аниона, а также с ослаблением химических связей в молекулах соединений.

Правило сокристаллизуемости позволяет выбрать для разделения близких по свойствам элементов наиболее подходящие комплексные соединения из числа уже известных.

Правило получило экспериментальное подтверждение при изучении сокристаллизации калия, рубидия и цезия в системах, образованных анионгалогенатами и гексагалогентеллуратами.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
химических реактивов и особо чистых веществ  
Москва

Поступило  
29 XII 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. A. Wasastjerna, Soc. Scient. Fenn., Comm. Phys.-Math., 15 (3), 1 (1949).  
<sup>2</sup> A. T. Williamson, Trans. Farad. Soc., 40, 421 (1944). <sup>3</sup> Е. Познер, Ж. физ. химии, 20, 213 (1946). <sup>4</sup> Б. Д. Степин, И. Г. Горштейн и др., Методы получения особо чистых неорганических веществ, Л., 1969. <sup>5</sup> S. Ahrland, Helv. chim. acta, 50, 306 (1967). <sup>6</sup> Н. Б. Михеев, Т. И. Шманенкова, ДАН, 153 (3), 601 (1963); Журн. неорганич. химии, 10, 244 (1965).