

УДК 621.039.85

КИНЕТИКА ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ЛИТИЯ В АМАЛЬГАМНЫХ СИСТЕМАХ

Д. А. КНЯЗЕВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ, Г. Д. КЛИНСКИЙ, А. В. ЛЕВКИН

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

В термостатированном реакторе смешения с помощью метода меченых атомов измерена скорость изотопного обмена в некоторых амальгамно-неводных системах. Оценены токи обмена, константы скорости, коэффициенты переноса, изучена зависимость скорости изотопного обмена лития от температуры и рассчитана энергия активации реакций обмена.

При контакте амальгамы какого-либо металла с раствором его соли протекает электрохимическая обменная реакция, скорость которой определяется природой металла, температурой, гидродинамическими условиями и другими параметрами. В результате устанавливается отличающееся от равновероятностного распределение изотопов металла, характеризующее коэффициентом разделения.

Обменные процессы в двухфазных системах типа $\text{Li}(\text{Hg})_n\text{—Li}^+$ (раствор) достаточно изучены. Максимальные значения кинетических параметров (плотности тока обмена I_0 , константы скорости K_0) свойственны амальгамно-водным системам. Так, при контакте амальгамы лития с водными растворами хлорида лития I_0 достигает значений порядка 25—30 кА/м^2 [9], но и эти значения характеризуют не скорость собственно обменной реакции (заведомо более быстрой), а диффузионный транспорт реагирующих веществ. Использование неводных растворителей вместо H_2O однозначно сопряжено с уменьшением, в большинстве случаев значительным, скорости обмена: в амальгамно-неводных системах (АНС) на основе пиридина, анилина, диэтиламина, аммиака, метиламина и других растворителей значения I_0 варьируют в пределах 2—600 А/м^2 [1—3, 7, 8], что наглядно иллюстрирует кинетическую заторможенность обмена в АНС по сравнению с амальгамно-водными системами. Представляет определенный интерес изучение кинетики изотопного обмена в АНС с привлечением более широкого круга органических растворителей, для исследования которых ранее применялись лишь релаксационные методы [4, 11, 12, 14].

В экспериментах использовали герметичный стеклянный термостатируемый реактор с пропеллерной мешалкой, который продувался осушенным аргоном для предотвращения взаимодействия амальгамы с кислородом и азотом воздуха, а также атмосферной влагой. Реактор заполняли амальгамой лития, приготовленной прямым растворением лития в ртути, и раствором иодида лития (по 40—60 мл). Пропеллерная мешалка при вращении (900 об/мин) интенсивно перемешивала обе фазы, что сопровождалось формированием сильно искривленной поверхности контакта. Амальгама при перемешивании не диспергировалась, и величину поверхности контакта можно было оценить с достаточной точностью. В периодически отбиравшихся пробах амальгамы и раствора с помощью масс-спектрометрического анализа определяли

изотопный состав лития. Полученные данные послужили основой для дальнейшего расчета кинетических параметров обмена. Противопоставляемые фазы имели различный изотопный состав лития. В амальгаме содержание изотопа Li^6 составляло 4,0—7,5 %, а в растворе — 89 %. Обязательным условием являлась тщательная очистка используемых растворителей, осуществлявшаяся, как правило, посредством предварительной химической обработки, сочетаемой с ректификационной перегонкой. Иодид лития обезвоживали под вакуумом при постепенном увеличении температуры до 350—400 °С и длительной (до 20 ч) выдержке. В рабочих растворах содержалось не более 0,01 % вес. воды, что контролировали потенциометрическим титрованием по Фишеру. Необходимость столь тщательной осушки вызвана тем, что в этом случае можно исключить влияние примесных количеств воды на кинетику процесса. Так, в безводном пропиленкарбонате константа скорости разряда-ионизации лития на ртути составляет $5 \cdot 10^{-3}$ см/с, в то время как при добавлении примерно 0,2 % вес. воды значение k_0 возрастает в 6 раз [14].

Для растворения иодида лития использовали апротонные диполярные растворители — диметилсульфоксид (ДМСО), γ -бутиролактон (БЛ), пиридин (Py), тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ФМФА), ацетонитрил (АН). Проведены также сравнительные эксперименты в амальгамно-водной системе.

Обработку кинетических результатов осуществляли по формуле [7]

$$I_0 = \frac{Q_a \cdot Q_p \cdot F}{(Q_a + Q_p) \cdot S t} \cdot \ln \frac{C_a^0 - C_p^0}{C_a - C_p}, \quad (1)$$

где I_0 — плотность тока изотопного обмена, А/м²; Q_a и Q_p — количество лития соответственно в амальгаме и растворе, г-экв; F — число Фарадея, 96500 Кл/г-экв; S — поверхность контакта, м²; t — время, с;

C_a^0 и C_p^0 — исходное содержание изотопа Li^6 соответственно в амальгаме и растворе, %; C_a и C_p — содержание изотопа Li^6 в амальгаме и растворе в момент времени t , %. Период полубомена $\tau_{1/2}$ определяли по ранее описанной методике [6]. Рассчитав среднее значение I_0 , можно оценить k_0 по формуле [5]

$$I_0 = n F k_0 N_a^\alpha N_p^{1-\alpha}, \quad (2)$$

где n — число участвующих в реакции электронов; N_a и N_p — концентрации лития соответственно в амальгаме и растворе; α — коэффициент переноса. Подобная оценка в известной степени формальна, поскольку справедлива только для кинетической области.

Рассчитанные кинетические характеристики представлены в таблице. Значение α принято равным 0,5, за исключением АНС на основе АН и БЛ (см. ниже). Относительная погрешность определения кинетических параметров не превышает 15 %.

Представляет интерес сравнение значений k_0 , полученных в данной работе методом меченых атомов, с результатами различных релаксационных измерений. В амальгамно-водной системе значение k_{00} равно $5,6 \cdot 10^{-2}$ см/с, что удовлетворительно совпадает с данными, полученными методом фарадеевского импеданса — $9 \cdot 10^{-2}$ см/с [13].

На примере АНС, содержащих БЛ и АН, уточнены значения α . Использованы возможности расчета на ЭВМ, причем такой подход не требует обязательной фиксации концентрации одной из фаз — достаточно введения массива исходных экспериментальных данных (N_a , N_p , I_0) при условии изменения N_a и N_p в широких пределах. Уравнение (2) можно представить в виде

$$L = \alpha P + Z, \quad (3)$$

где L — $\ln(I_0 N_p)$; P — $\ln(N_a/N_p)$; $Z = \ln n F k_0$. Задавая значения аргумента P и функции L , можно определить α и k_0 . Расчет проведен на ЭВМ СМ-4 с использованием программы метода наименьших квадра-

Кинетические параметры изотопного обмена лития в системах $\text{Li}(\text{Hg})_n\text{—LiI}$ (раствор) при 25 °С

Растворитель	N_a' , моль/л	N_p' , моль/л	$\tau_{1/2}$, с	I_0 , кА/м ²	$10^3 k_0$, см/с
ДМСО	0,74	0,66	238	0,8	1,2
БЛ	0,62	0,67	80	2,4	3,6
Pu	0,61	0,71	54	3,0	4,7
ТГФ	0,68	0,74	31	6,6	9,6
ДМФА	0,66	0,56	28	5,8	9,9
АН	0,68	0,73	25	7,8	11
H ₂ O	0,69	0,29	6	24	56

коэффициенты корреляционных уравнений типа $Igk_0 = A/T + B$ (T — абсолютная температура). Для амальгамно-ацетонитрильной системы $A = -470 \pm 20$, $B = -0,4$; в случае БЛ $A = -370 \pm 20$, $B = -1,2$. Энергия активации изотопного обмена в данных условиях составляет соответственно 9 ± 1 и 7 ± 1 кДж/моль.

Таким образом, изучение в сравнимых условиях кинетики изотопного обмена лития в различных амальгамных системах дает основания предполагать несколько меньший масштаб различий между скоростями обмена в АНС и амальгамно-водных системах, чем масштаб различий, о котором можно судить по литературным данным [7—9]. Необходимо, однако, отметить заведомую неоднозначность подобного вывода вследствие известной обусловленности результатов кинетических измерений методическими факторами, в первую очередь гидродинамическими условиями, что особенно характерно для изотопного обмена лития в амальгамных системах, когда измеряемые параметры характеризуют, как правило, нижнюю границу возможных значений с большей или меньшей степенью приближения к кинетической области.

ЛИТЕРАТУРА

- Агеев Р. П., Банасевич А. Н., Иваненко Г. С., Рыскин Г. Я. Разделение изотопов лития при обмене амальгамы с растворами солей в органических растворителях. III. Растворы солей лития в амиаке, метиламине, диметиламине и пропиламин. — Журн. физ. химии, 1985, т. 59, № 5, с. 1295—1296. — 2. Агеев Р. П., Банасевич А. Н., Рыскин Г. Я. Кинетика и равновесие изотопного обмена амальгамы лития с растворами перхлората лития в пиридине и диэтиловом эфире. — Журн. физ. химии, 1981, т. 55, № 6, с. 1601—1602. — 3. Бакулин А. В., Банасевич А. Н. Кинетика изотопного обмена лития и калия между амальгамой и раствором в жидком амиаке. — Деп. ВИНТИ № 4942—72, 1972. — 4. Беляков Е. А., Тихонов К. И. Электрохимическое поведение лития и амальгамы лития в тетрагидрофуране. — Электрохимия, 1978, т. 14, № 10, с. 1543—1548. — 5. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. — М.: Изд-во МГУ, 1965. — 6. Князев Д. А., Клинский Г. Д., Доброневская Я. Демин С. В. Измерение констант скорости и равновесия реакций элементного обмена в амальгамно-диметилформамидных системах. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 4, с. 206—212. — 7. Рыскин Г. Я., Агеев Р. П. Разделение изотопов лития при обмене амальгамы с растворами солей в органических растворителях. I. Растворы солей лития в диэтиламин. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 1, с. 89—91. — 8. Рыскин Г. Я., Агеев Р. П., Иваненко Г. С. Разделение изотопов лития при обмене амальгамы с растворами солей в органических растворителях. II. Растворы солей лития в пиридине и анилине. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 6, с. 1447—1449. — 9. Рыскин Г. Я., Пташник В. Б. Кинетика изотопного обмена лития в системе амальгама лития — водный раствор LiCl. — Электрохимия, 1980, т. 16, № 1, с. 108—111. — 10. Форсайт Дж., Малькольм М., Мулер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980. — 11. Coagley D. R., Butler J. N. — J. Phys. Chem., 1968, vol. 72, N 13, p. 4568—4573. — 12. Diggle J. W., Parker A. J., Owensby D. A. — Austral. J. Chem., 1975, vol. 28, N 2, p. 237—241. — 13. Imai H., Delahay P. — J. Phys. Chem., 1962, vol. 66, N 9, p. 1683—1686. — 14. Marecek V., Honz J. — Collect. Czech. Chem. Commun., 1973, vol. 38, N 12, p. 3553—3560.

Статья поступила 11 августа 1987 г.

SUMMARY

In thermostatic mixing reactor the rate of isotopic Texchange in some amalgam-non-aqueous systems has been measured by means of labelled atoms technique. Exchange currents, rate constants, transfer coefficients are estimated, relation between lithium isotopic exchange and temperature is studied, the energy of activation of exchange reactions is calculated.