

УДК 621.039.33

## КОЭФФИЦИЕНТЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ В АМАЛЬГАМНО-НЕВОДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ АЦЕТОНИТРИЛА И $\gamma$ -БУТИРОЛАКТОНА

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

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Методом многоступенчатого исчерпывания в амальгамно-неводных системах измерены коэффициенты разделения изотопов Li в зависимости от природы неводного растворителя и температуры.

Известная классификация реакций изотопного обмена [2] предполагает, что наибольшими коэффициентами разделения изотопов а обладают химобменные системы, в которых противопоставляемые соединения максимально различаются по трем признакам: степени окисления обменивающегося элемента, типу координируемых лигандов и конфигурации координационной сферы. Наибольший вклад в величину а вносит первый признак. С этих позиций представляются перспективными амальгамно-обменные системы, в которых раствор соли металла находится в контакте с его амальгамой. В химобменных системах значения а однозначно уменьшаются с увеличением атомной массы элемента, изотопы которого фракционируются, вследствие чего максимальные значения а характерны для Li.

Изотопные эффекты в системах амальгама Li — растворы солей Li в различных растворителях достаточно изучены. Среди факторов, определяющих значения а, доминирующая роль принадлежит природе растворителя. Если ограничиться рассмотрением органических растворителей, исключив NH<sub>3</sub>, то при 20 °С значения а находятся в пределах 1,021 — 1,067 в случае использования пиридина, диэтиламина, диметилацетамида, анилина, диметилформаида, тетрагидрофурана и других растворителей [1, 6, 7, 9—11]. В амальгамно-водной системе а составляет 1,055 [1]. Многочисленность использованных при организации амальгамно-неводных систем (АНС) растворителей не исключает поиска и изучения АНС на основе растворителей, не применявшихся ранее. Среди последних, в частности, ацетонитрил и  $\gamma$ -бутиролактон химически стойкие при контакте с амальгамой Li [8], кроме того, они обеспечивают высокую растворимость солей Li, особенно иодидов [5].

В данной работе методом многоступенчатого исчерпывания (сжатия) определены значения а в системах амальгама Li — растворы иодида Li в ацетонитриле (АН) и  $\gamma$ -бутиролактоне (БЛ). На каждой ступени в контакт приводили противопоставляемые фазы — амальгаму и раствор, содержавшие равное количество Li. По исте-

чении времени, необходимого для достижения изотопного равновесия, амальгаму отделяли от раствора, делили на два равных объема, один из которых обрабатывали раствором I<sub>2</sub> в соответствующем растворителе (АН или БЛ). После этого образовавшийся органический раствор LiI вносили в контакт с оставшимся объемом амальгамы и вновь повторяли описанные выше операции. Таким образом, умножая эффект однократного обогащения, после некоторого числа ступеней исчерпывания получали пробу амальгамы с изотопным составом, значительно отличающимся от исходного. Результаты последующего масс-спектрометрического анализа являлись основой для расчета а по известной методике [4].

Необходимым условием являлась тщательная очистка растворов от химически активных примесей, в том числе от воды [3]. АН и БЛ очищали методами, основанными на предварительной химической обработке с последующей ректификационной перегонкой. Иодид Li сушили термовакuumным способом. Растворы LiI в АН и БЛ содержали не более 0,01 % масс. воды, что контролировали потенциометрическим титрованием по Фишеру. Для очистки I<sub>2</sub> применяли 2-кратную возгонку. Амальгама Li (320 см<sup>3</sup>, C<sub>a</sub> = 0,75 моль/л) и раствор LiI (300 см<sup>3</sup>, C<sub>p</sub> = 0,80 моль/л), контактировавшие на первой ступени, имели одинаковый изотопный состав, что достигалось приготовлением амальгамы (прямым растворением Li в Hg) и соли (переводом Li в LiOH, а затем — в LiI) из одной партии металлического Li. Содержание Li в противопоставляемых фазах определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3. Многоступенчатое сжатие практически реализовано с использованием термостатируемых герметичных реакторов с пропеллерными мешалками, в которые заливали амальгаму и раствор. По мере уменьшения объема фаз на каждой последующей ступени использовали реакторы меньших размеров. Все операции проводили в условиях, обеспечивавших минимальный контакт с воздухом.

После проведения 7 ступеней исчерпывания в амальгамно-ацетонитрильной системе

### Коэффициенты разделения изотопов Li

Система	Температура, °C		
	20	70	130
Li(Hg) - LiI (БЛ)	1,048±0,005	1,022±0,004	1,010±0,003
Li(Hg) - LiI (АН)	1,041 ±0,004	1,022±0,004	

при 20 °C концентрация изотопа  $^6\text{Li}$  в амальгаме составляла 8,87 % при исходной 7,64 %. В амальгамно-бутиролактонной системе 6 ступеней позволили повысить содержание  $^6\text{Li}$  от 7,51 до 8,67 %. В обоих случаях пробы для масс-спектрометрического анализа отбирали начиная с 4-й ступени сжатия. Значения  $\alpha$ , рассчитанные по результатам этих экспериментов и экспериментов, проведенных при повышенной температуре, представлены в таблице. Методи-

ка экспериментов, проведенных при 70 и 130 °C, не отличалась от описанной выше, за исключением ограничения числа ступеней сжатия до 4.

Таким образом, содержащие Li АНС на основе БЛ и АН впервые охарактеризованы коэффициентами разделения изотопов Li. Полученные значения  $\alpha$ , как и направленность их температурного хода, в целом свойственны и АНС.

### ЛИТЕРАТУРА

1. 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. — 2. Жа-воронков Н. М., Князев Д. А., Ивле-лев А. А., Клинский Г. Д. Термодина-мика реакций изотопного обмена. — Успе-хи химии, 1980, т. 49, № 3, с. 385—419. — 3. Кедринский И. А., Дмитрен-ко В. Б., Поваров Ю. М., Грудя-нов И. И. Химические источники тока с литиевым электродом. — Красноярск: Изд-во Красн. ун-та, 1983, с. 247. — 4. Кня-зев Д. А., Зельвенский Я. Д., Мяс-соедов Н. Ф., Филиппов Г. Г. Мето-ды измерения малых коэффициентов раз-деления. — Успехи химии, • 1969, т. 38, №7, с. 1314—1343. — 5. Левкин А. В., Цивадзе А. Ю. Растворимость галогени-дов лития и калия в пиридине, ацетонитри-ле и  $\gamma$ -бутиролактоне. — Журн. неорг. хи-мии, 1986, т. 31, № 1, с. 284—285. — 6. Рыскин Г. Я., Агеев Р. П. Разделе-ние изотопов лития при обмене амальгамы

с растворами солей в органических раство-рителях. I. Растворы солей лития в диэти-ламинне. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 1, с. 89—91. — 7. Рыскин Г. Я., Агеев Р. П., Иваненко Г. С. Разде-ление изотопов лития при обмене амальга-мы с растворами солей в органических ра-створителях. II. Растворы солей лития в пиридине и анилине. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, № 6, с. 1447—1449. — 8. Ци-ва д з е А. Ю., Князев Д. А., Клин-ский Г. Д., Левкин А. В. Скорость раз-ложения амальгамы лития в полярных, апротонных растворителях. — В кн.: V Все-союз. совещ. по химии неводн. растворов. Тез. докл. Ростов-на-Дону: Ростовский ун-т, 1985, с. 291. — 9. Vennekorn A. J., Arkenbout G. J., S m i t W. M. — Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1967, vol. 71, N 2, p. 215—218. — 10. Okuyama K., Okad- a J., S a i t o N. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, vol. 35, N 8, p. 2883—2895. — 11. Palko A. A., Drury J. S., Be- gun G.-M. — J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, N 4, p. 11828—1837.

*Статья поступила 11 августа 1987 г.*

### SUMMARY

Separation coefficients of lithium- $\alpha$  isotopes in lithium amalgam — lithium iodide solutions in acetonitrile (AN) and in  $\lambda$ -butyrolactone (BL) systems were determined by multistage exhaustion technique. Measured at 20°C  $\alpha$ -values were:  $\alpha_{(AN)} = 1.048 \pm 0.005$ ,  $\alpha_{(BL)} = 1.041 \pm 0.004$ . In these systems  $\alpha$  were also measured at higher temperature (70 °C and 130°C).