

УДК 621.039.32

Коэффициенты разделения изотопов лития при химическом изотопном обмене

В. П. ИСУПОВ¹, Р. П. МИТРОФАНОВА¹, Л. Э. ЧУПАХИНА¹, Н. Э. ЛЯХОВ¹,
А. Б. АЛЕКСАНДРОВ², И. М. БЕЛОЗЕРОВ³

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: isupov@solid.nsk.su

²ОАО "Новосибирский завод химических концентратов",
ул. Б. Хмельницкого, 94, Новосибирск 630110 (Россия)

³Новосибирский государственный проектно-исследовательский институт
Всероссийского научно-исследовательского и проектного института
комплексной энергетической технологии,
ул. Б. Хмельницкого, 2, Новосибирск 630075 (Россия)

(Поступила 02.02.2001)

Аннотация

Рассмотрены химические методы разделения изотопов лития. Показано, что коэффициенты разделения, достигаемые при использовании ряда краун-эфиров и некоторых неорганических ионообменников, сопоставимы с характерными для традиционного амальгамного метода разделения. Рассмотрены факторы, влияющие на разделение изотопов лития.

ВВЕДЕНИЕ

Стабильные изотопы лития ${}^7\text{Li}$ и ${}^6\text{Li}$ находят широкое применение в различных областях ядерной техники. Так, ${}^6\text{Li}$ используется для получения трития, который в перспективе может быть применен в управляемом термоядерном синтезе. Изотоп ${}^7\text{Li}$ применяется для поддержания определенного значения pH в водном контуре атомного реактора. Существующий промышленный метод разделения изотопов лития, давно реализованный в США и других странах, основан на реакции обмена изотопов между растворами соединений лития и амальгамой лития [1–3]. При таком методе разделения реализуются достаточно высокие коэффициенты разделения (1.023–1.068). Несмотря на широкую распространенность этого метода, он не лишен ряда недостатков, основные из которых – быстрое раз-

ложение амальгамы в водных растворах, высокая токсичность ртути, относительно большие затраты электроэнергии, образование высокотоксичных ртутьсодержащих отходов. Поэтому поиск и разработка новых, экологически менее опасных методов разделения изотопов лития представляет несомненный практический интерес. Из существующих подходов к решению этой проблемы особый интерес представляют методы, основанные на использовании различных химических процессов. Этим обстоятельством и объясняется значительное число научных работ и патентов, посвященных данной теме. Однако обзоров по нетрадиционным способам разделения изотопов лития немного [4–7], причем наиболее поздние посвящены использованию только краун-эфиров и криптандов [6, 7]. Цель настоящей статьи – анализ наиболее известных работ по химическому разделению изо-

топов лития, кроме исследований, посвященных традиционному амальгамному методу.

С нашей точки зрения, существующие работы по химическим методам разделения изотопов лития можно разделить на две основные группы. Исследования первой группы посвящены экстракционным, а второй – ионообменным методам разделения. Работ по исследованию других химических методов разделения изотопов лития существенно меньше.

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ

Этот метод основан на реакции обмена изотопами между водной фазой и органической фазой, содержащей экстрагент лития. Изотопный эффект наблюдается в условиях термодинамического равновесия экстракционной системы. В качестве экстрагентов могут быть использованы органические растворители, а также краун-эфиры.

Изотопные эффекты

в условиях термодинамического равновесия экстракционных систем

Сводные данные по коэффициентам разделения изотопов лития α при распределении галогенидов лития между органическими растворителями и водой приведены в табл. 1. Видно, что коэффициенты разделения изотопов лития невелики и лежат в пределах 1.004–1.014 [8]. Легкий изотоп концентрируется в органической фазе.

Зависимость коэффициента разделения от типа аниона имеет вид $\alpha_{\text{LiCl}} > \alpha_{\text{LiBr}} > \alpha_{\text{LiI}}$. Такую зависимость авторы [8] связывают с изменением степени дегидратации соли (отношение разности гидратных чисел в водной и органической фазах к гидратному числу в водной фазе) при экстракции. В более поздней работе [9] авторы попытались измерить коэффициент разделения изотопов лития при экстракции изоамиловым спиртом из концентрированного водного раствора LiCl методом экстракционной

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты разделения изотопов лития в некоторых экстракционных системах

Экстракционная система	α	Интервал концентраций соли, моль/л		Ссылка
		водная фаза	органич. фаза	
Изоамиловый спирт – LiCl – вода	1.010 ± 0.001	1.9–1.5	0.98–0.02	[8]
Изоамиловый спирт – LiBr – вода	1.006 ± 0.001	8.0–1.1	1.8–0.015	[8]
Изоамиловый спирт – LiI – вода	1.004 ± 0.001	6.0–0.9	2.1–0.008	[8]
Изоамиловый спирт – LiCl – вода	1.014 ± 0.003	2.0	0.0146	[8]
То же	1.0036 ± 0.0009*	11	1.6	[9]
D2EGPA (+ керосин) – LiCl – вода	1.001 ± 0.001	0.2	0.1	[10]
D2EGPA (+ керосин) – TBP – LiCl – вода	1.010 ± 0.001	0.2	0.1	[10]
D2EGPA (+ керосин) – DAMP – LiCl – вода	1.008 ± 0.001	0.2	0.1	[10]
D2EGPA (+ керосин) – TOPO – LiCl – вода	1.0045 ± 0.0008	0.2	0.1	[10]
TBP (+ керосин) – LiNCS – вода	1.000 ± 0.001	3.0–0.15	0.36–0.005	[10]
C ₇ H ₁₅ COOH (керосин) – C ₇ H ₁₅ COOLi – вода	1.003 ± 0.001	0.49–0.01	0.45–0.007	[10]
Изоамиловый спирт – литийацетилацетонат – вода	1.004 ± 0.001	0.7–0.001	0.4–0.003	[10]
Изоамиловый спирт – литийбензоилацетонат – вода	1.012 ± 0.003	0.08–0.01	0.2–0.005	[10]

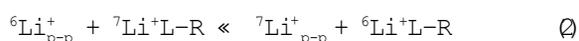
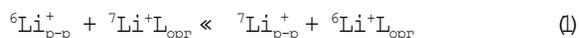
Примечание. D2EGPA – ди-2-этилгексилфосфорная кислота; TBP – три-*n*-бутилфосфат; DAMP – диизоамиловый эфир метилфосфоновой кислоты; TOPO – триоктилфосфиноксид. Коэффициент α определяется по уравнению $\alpha = ({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{орг}} / ({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{в-р}}$, кроме отмеченного звездочкой. В этом случае наблюдается инверсия, в органической фазе концентрируется изотоп ${}^7\text{Li}$.

хроматографии и получили значение 1.0036 (^7Li концентрировался в органической фазе). Наблюдаемую инверсию изотопного эффекта авторы связывают с уменьшением дегидратации соли при росте концентрации хлорида лития. В работе [10] были определены коэффициенты разделения в системах, содержащих в органической фазе литиевые соли органических кислот. В этих системах значения коэффициентов разделения находятся в пределах 1.000–1.008. По мнению авторов, малые значения α связаны с тем, что литий экстрагируется карбоновыми кислотами со значительным количеством воды, т.е. степень дегидратации лития в органической фазе невелика, что и приводит к малому значению коэффициента разделения. Кроме того, порядок изменения α в изученных рядах соединений обусловлен тем, что в используемых экстрагентах, как и в воде, донорным атомом является кислород, т.е. для лития характерна близость энергетических состояний как в водной, так и в органической фазе. Низкий коэффициент разделения (1.003) был получен в работе [4] для экстракционной системы $\text{LiOH}(\text{H}_2\text{O}) - \text{дибензоилметан} + \text{три-}n\text{-октил-}$

фосфиноксид (додекан) в варианте фронтальной хроматографии.

Разделение изотопов лития при экстракции краун-эфирами

Уникальная способность макроциклических полиэфиров (краун-эфиров, криптанов) (рис. 1) к образованию соединений, содержащих в своем составе катионы щелочных металлов, привела к появлению большого числа исследований по применению этих соединений для разделения изотопов лития [6, 7, 11, 13–39]. Процесс изотопного разделения при экстракции краун-соединениями и их аналогами можно описать следующими реакциями, протекающими между катионом Li^+ в растворе и комплексным соединением катиона Li^+ с краун-эфиром (L) как лигандом в том или ином растворителе ($\text{Li}^+\text{L}_{\text{орг}}$) или комплексным соединением катиона Li^+ с краун-эфиром, привитым на носитель R ($\text{Li}^+\text{L-R}$):



В табл. 2 представлены данные по равновесию изотопного обмена в системах раствор

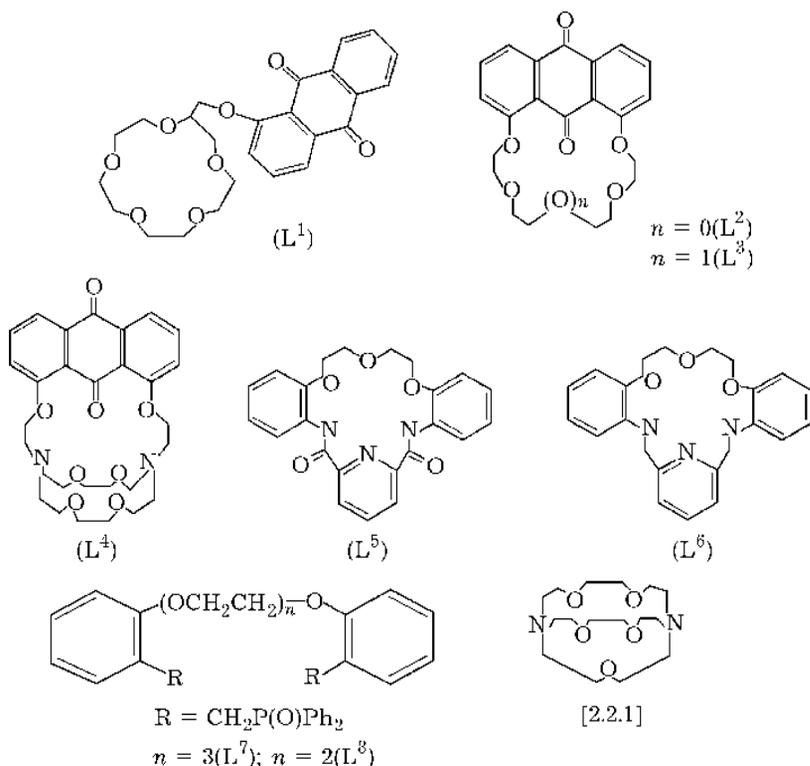


Рис. 1. Структурные формулы краун-эфиров и криптанов.

ТАБЛИЦА 2

Коэффициенты разделения (а) изотопов лития в системах с макроциклами

Лиганд	Среда	T, К	a	C, моль / л		DH°, кДж/моль; DS°, Дж/ (моль xK)	Ссылка
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.041	2(LiI);	0.186(L)	- 0.469 (DH°); - 1.366 (DS°)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	283	1.034	2(LiI);	0.186(L)	- 0.469 (DH°); - 1.366 (DS°)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.025	2(LiI);	0.186(L)	- 0.469 (DH°); - 1.366 (DS°)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	305	1.019	2(LiI);	0.186(L)	- 0.469 (DH°); - 1.366 (DS°)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	315	1.015	2(LiI);	0.186(L)	- 0.469; (DH°) - 1.366 (DS°)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	274	1.044	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.863 (DH°); - 2.803 (DS°) (1-25 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	283	1.032	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.863 (DH°); - 2.803 (DS°) (1-25 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	288	1.022	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.863 (DH°); - 2.803 (DS°) (1-25 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.012	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.863 (DH°); - 2.803 (DS°) (1-25 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	305	1.008	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.863 (DH°); - 2.803 (DS°) (1-25 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	313	1.005	2(LiI);	3.98x10 ⁻² (L)	- 0.355 (DH°); - 1.089 (DS°) (25-40 °C)	[13]
B15C5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	286	1.034	3.35 (LiNCS);	0.78 (L)	- 0.201 (DH°); - 0.46 (DS°)	[17]
B15C5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.028	3.35 (LiNCS);	0.78 (L)	- 0.201 (DH°); - 0.46 (DS°)	[17]
B15C5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	308	1.024	3.35 (LiNCS);	0.78 (L)	- 0.201 (DH°); - 0.46 (DS°)	[17]
12C4	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.057	2.0(LiI);	0.186(L)	- 0.78 (DH°); - 2.4 (DS°)	[11]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.042	2.0(LiI);	0.186(L)	- 0.47 (DH°); - 1.4 (DS°)	[11]
LOM15C5	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.041	2.0(LiI);	0.186(L)	- 0.22 (DH°); - 0.50 (DS°)	[11]
ТОМ15С5	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.043	2.0(LiI);	0.186(L)	- 0.26 (DH°); - 0.63 (DS°)	[11]
DCH18C6	H ₂ O - CHCl ₃	273	1.024	2.0(LiI);	0.186(L)	- 0.15 (DH°); - 0.34 (DS°)	[11]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.002 ± 0.002	LiCl		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.014 ± 0.001	LiBr		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.026 ± 0.002	2.0(LiI)		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.032 ± 0.002	LiNCS		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.035 ± 0.002	LiTfa		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.023 ± 0.001	LiDfa		-	[13]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.014 ± 0.002	LiCl		-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.016 ± 0.003	LiClO ₄		-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.016 ± 0.002	LiTca		-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.018 ± 0.002	LiTfa		-	[37]

B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.020 ± 0.003	LiNCS	-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.023 ± 0.003	LiBr	-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.023 ± 0.003	2(LiI)	-	[37]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.012	2.214 (LiBr); 1.0(L)	-	[17]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.024	1.5(LiI); 1.0(L)	-	[17]
[2.2.1]	H ₂ O - CHCl ₃	298	1.042	1.5(LiTfa); 0.15(L)	-	[17]
B15C5	CH ₃ CN - 5 % H ₂ O	296	1.053 ± 0.005	LiCl	-	[35]
[2.2.1]	CH ₃ OH	273	1.047 ± 0.003 ^a	0.024 (LiCl)	- 0.21 (DH ^o); - 0.40 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	293	1.039 ± 0.002 ^a	0.024 (LiCl)	- 0.21 (DH ^o); - 0.40 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	313	1.034 ± 0.002 ^a	0.024 (LiCl)	- 0.21 (DH ^o); - 0.40 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	273	1.045 ± 0.003 ^a	0.024 (LiBr)	- 0.153 (DH ^o); - 0.197 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	293	1.041 ± 0.002 ^a	0.024 (LiBr)	- 0.153 (DH ^o); - 0.197 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	313	1.036 ± 0.003 ^a	0.024 (LiBr)	- 0.153 (DH ^o); - 0.197 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	273	1.045 ± 0.002 ^a	0.024 (LiI)	- 0.147 (DH ^o); - 0.172 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	293	1.04 ± 0.002 ^a	0.024 (LiI)	- 0.147 (DH ^o); - 0.172 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	313	1.036 ± 0.003 ^a	0.024 (LiI)	- 0.147 (DH ^o); - 0.172 (DS ^o)	[14]
[2.2.1]	CH ₃ OH	298	1.041 ^a	0.024 (LiI)	-	[15]
[2.2.1]	CH ₃ OH	298	1.040 ^a	0.024 (LiBr)	-	[15]
[2.2.1]	CH ₃ OH	298	1.039 ^a	0.024 (LiCl)	-	[15]
[2.2.1]	H ₂ O	298	1.012 ^a	0.024 (LiI)	-	[15]
[2.2.1]	H ₂ O	298	1.008 ^a	0.024 (LiBr)	-	[15]
[2.2.1]	H ₂ O	298	1.005 ^a	0.024 (LiCl)	-	[15]
[2.2.1]	CH ₃ OH:H ₂ O = 1:1	298	1.023 ^a	0.024 (LiI)	-	[15]
[2.2.1]	CH ₃ OH:H ₂ O = 1:1	298	1.020 ^a	0.024 (LiBr)	-	[15]
[2.2.1]	CH ₃ OH:H ₂ O = 1:1	298	1.015 ^a	0.024 (LiCl)	-	[15]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃ (0-60% DmsO)	283	1.034	2(LiI); 0.186(L)	-	[11]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	0.997	2.0(LiCl)	-	[16]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.0085	4.0(LiCl)	-	[16]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.019	6.0(LiCl)	-	[16]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.027	8.0(LiCl)	-	[16]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.045	10(LiCl)	-	[16]
B15C5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.045	12(LiCl)	-	[16]
TBB15C5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.035 ± 0.003	1(LiNCS); 0.78(L)	-	[17]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Лиганд	Среда	T, К	a	C, моль/ л	DH°, кДж/моль; DS°, Дж/ (моль ×К)	Ссылка
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.031 ± 0.001	2 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.029 ± 0.002	3 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.026 ± 0.002	4 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.025 ± 0.003	5 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.022 ± 0.003	6 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.022 ± 0.002	7 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
ТВВ15С5	H ₂ O - C ₆ H ₅ I	298	1.018 ± 0.006	10 (LiNCS); 0.78 (L)	-	[17]
[2.2.1]	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.026 ± 0.006 ^a	LiBr	-	[38]
[2.2.1]	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.035 ± 0.003 ^a	LiTfa	-	[38]
[2.2.1]	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.041 ± 0.006 ^a	LiTfa+HTfa	-	[38]
В15С5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.020 ± 0.003 ^b	LiTca	-	[27]
15С5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.011 ± 0.003 ^b	LiTca	-	[27]
DB18C6	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.003 ± 0.0005 ^b	LiTca	-	[27]
В15С5	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.016 ± 0.003 ^b	LiClO ₄	-	[27]
DCH18C6	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.007 ± 0.0005 ^b	LiClO ₄	-	[27]
L ⁷	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.017 ± 0.002 ^b	LiNCS	-	[28]
L ⁷	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.0025 ± 0.0003 ^b	LiPic	-	[28]
L ⁸	H ₂ O - CHCl ₃	293	1.0062 ± 0.0005 ^b	LiPic	-	[28]
L ⁵	PC	293	1.029 ^a	10 ⁻³ (LiCl)	-	[29]
L ⁵	DMF	293	1.018 ^a	10 ⁻³ (LiCl)	-	[29]
L ⁶	PC	293	1.031 ^a	10 ⁻³ (LiCl)	-	[29]
L ⁶	DMF	293	1.019 ^a	10 ⁻³ (LiCl)	-	[29]
DBPDA	CH ₃ CN	293	1.034 ± 0.002 ^a	-	-	[30]
RDBPDA	CH ₃ CN	293	1.035 ± 0.002 ^a	-	-	[30]
N ₃ O ₃	-	-	1.068 ^a	1.0 (NH ₄ Cl)	-	[31]
N ₄ O	-	-	1.00127 ^a	0.5 (NH ₄ Cl)	-	[32]
N ₄ O ₂ × 4M	-	-	1.038 ^a	0.01 (NH ₄ Cl)	-	[33]

N_4S_2	-	-	1.034 ^a	2.0 (NH ₄ Cl)	-	[34]
L ¹	H ₂ O - C ₆ H ₅ NO ₂	293	1.16 ± 0.07 ^a	LiClO ₄	-	[39]
L ²	H ₂ O - C ₆ H ₅ NO ₂	293	1.04 ± 0.06 ^a	LiClO ₄	-	[39]
L ³	H ₂ O - C ₆ H ₅ NO ₂	293	1.15 ± 0.07 ^a	LiClO ₄	-	[39]
L ⁴	H ₂ O - C ₆ H ₅ NO ₂	293	1.18 ± 0.07 ^a	LiClO ₄	-	[39]
L ⁵	CH ₃ CN	293	1.034 ^a	-	-	[36]
L ⁵	CH ₃ OH	293	1.022 ^a	-	-	[36]
L ⁵	DmsO	293	1.016 ^a	-	-	[36]
L ⁶	CH ₃ CN	293	1.036 ^a	-	-	[36]
L ⁶	CH ₃ OH	293	1.022 ^a	-	-	[36]
L ⁶	DmsO	293	1.017 ^a	-	-	[36]

Примечания. 1. B15C5 - бензо-15-краун-5; 12C4 - 12-краун-4; LOM15C5 - лаурилоксиметил-15-краун-5; TOM15C5 - толилоксиметил-15-краун-5; DCH18C6 - дициклоксано-18-краун-6; [2.2.1] и [2.2.1] - криптанда; ТВВ15C5 - 4-трет-бутилбензо-15-краун-5; DB18C6 - дибензо-18-краун-6; L¹-L⁶ - краун-эфир, Pic - пикрат, Dfa - дифторацетат, Tfa - трифторацетат, Tsa - трихлорацетат, DmsO - диметилсульфоксид, PC - пропиленкарбонат, DMF - диметилформамид.

2. Дана концентрация краун-эфира (L) в органической фазе.

3. Коэффициент α в случаях, отмеченных индексом α , определен по формуле $\alpha = \frac{({}^6Li/{}^7Li)_L}{({}^6Li/{}^7Li)_{org}}$, в случаях, отмеченных индексом β , найден из умноженного изотопного эффекта, в остальных случаях - по формуле $\alpha = \frac{({}^6Li/{}^7Li)_L}{({}^6Li/{}^7Li)_s}$.

соли лития - ион лития в краун-соединении и основные характеристики этих систем.

В имеющейся литературе достаточно подробно рассмотрены факторы, которые могут влиять на процесс разделения, а именно, температура, размер полости краун-эфира, наличие и природа заместителей в боковой цепи эфира, природа противоиона и краун-эфира, исходные концентрации соли лития и краун-эфира, природа растворителя краун-эфира. Рассмотрим влияние перечисленных факторов на коэффициент разделения.

Увеличение температуры во всех исследованных случаях приводит к уменьшению коэффициента. Прослеживается также четкая зависимость α от концентрации краун-эфира в хлороформе (чем больше концентрация, тем больше α). Размер полости краун-эфира является важным фактором, влияющим на коэффициент разделения. Для исследованных систем при прочих равных условиях выполняется правило: чем меньше размер полости краун-эфира, тем выше значение коэффициента разделения [11]. Так, при 273 К значения α оказались равными 1.057, 1.042 и 1.024 для 12-краун-4, бензо-15-краун-5 и дициклоксано-18-краун-6 соответственно. Диаметры полостей у этих соединений, по данным Педерсена [12], составляют 1.2-1.5, 1.7-2.2, 2.6-3.2 Å.

При одинаковом количестве атомов кислорода, образующих полость краун-эфира, α зависит от наличия и природы заместителей в боковой цепи краун-эфира. Так, в работе [11] была измерена температурная зависимость $\ln \alpha$ для бензо-15-краун-5 (1), лаурилоксиметил-15-краун-5 (2) и толилоксиметил-15-краун-5 (3). Показано, что при температуре выше 0 °C значения α для (2) и (3) близки и существенно отличаются от α (1).

Влияние природы противоиона на разделение изотопов лития на примере бензо-15-краун-5 изучено в [13]. Показано, что чем больше поляризуемость аниона, тем больше коэффициент разделения. Однако в случае криптанда [2.2.1] для всех галогенидов лития были получены практически одинаковые α [14].

Другой важный фактор - состав растворителя. Влияние состава растворителя было изучено на примере системы LiX - крип-

танд [2_в.2.1] – метанол – вода [15]. Оказалось, что увеличение содержания воды, т.е. увеличение полярности растворителя, приводит к снижению α . Однако в работе [11] найдено, что добавление диметилсульфоксида (от 0 до 60 %) в водный раствор LiI при разделении изотопов лития эфиром бензо-15-краун-5 в хлороформе практически не приводит к изменению коэффициента разделения лития.

Влияние концентрации хлорида лития в водной фазе на α исследовано при разделении в системе бензо-15-краун-5 – CHCl_3 – вода [16]. Обнаружено, что при увеличении концентрации хлорида лития в исходном водном растворе от 2 до 10 М α возрастает практически линейно с 0.997 до 1.045. Последующее увеличение концентрации хлорида лития до 12 М не приводит к росту α . Обратная зависимость коэффициента разделения от концентрации обнаружена в [17]. При использовании тиоцианата лития увеличение концентрации соли в исходном водном растворе от 1 до 10 М приводит к четкому снижению коэффициента разделения от 1.035 до 1.018. Наконец, в [16, 17] отмечена связь между долей краун-соединения, связанного в комплекс с ионом лития в органической фазе, и коэффициентом разделения. Чем выше эта доля, тем больше коэффициент разделения.

Использование краун-эфиров и криптандов в хроматографическом варианте

В одной из первых работ по использованию краун-эфиров и криптандов в хроматографическом варианте разделения был применен криптанд [2_в.2.1], привитый на стирол-дивинилбензолную смолу [18]. В этой работе был реализован зональный вариант вытеснительной хроматографии. В качестве первого сорбата использован хлорид цезия. Зона лития получена пропусканием метанольного раствора ацетата лития, а вытеснение осуществлялось метанольным раствором ацетата натрия. Найденное значение коэффициента разделения при 40 °C составило 1.014. В работе [14] осуществлен фронтальный вариант для метанольного раствора хлорида лития на криптанде [2_в.2.1], нанесенном на смолу. В этом случае значения коэффициента разде-

ления при 0 и 30 °C составили 1.047 и 1.037 соответственно. Значения коэффициента разделения, найденные в хроматографических экспериментах, близки к значениям, измеренным в этой же работе для однократного изотопного разделения.

Применение хроматографических вариантов для разделения изотопов лития с использованием криптантсодержащих смол запатентовано [19–21]. В [19] для создания зоны лития использован метанольный раствор ацетата лития. В качестве элюата был применен метанольный 0.12 М раствор ацетата натрия. Найденные значения α достигали 1.03–1.06. В другой работе [20] этих же авторов перед формированием полосы лития смола была насыщена солями (ацетатом, хлоридом, сульфидом или нитратом цезия или магния), имеющими стабильность комплекса ниже стабильности лития. После формирования зоны лития в качестве элюента были использованы соли Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , имеющие более высокую стабильность комплексов. В качестве растворителей применяли метанольный или этанольный раствор.

В ряде более поздних работ российских исследователей также показана возможность использования фронтальной хроматографии для разделения изотопов лития [22–28]. При этом в [27] показано влияние соответствия размеров катиона лития и полости краун-эфира на значения α , которые резко уменьшаются при переходе от 15- к 18-членным макроциклам. Переход к ациклическим аналогам краун-эфиров – подандам приводит к снижению коэффициентов разделения [28].

В серии работ корейских исследователей [29–36] для разделения изотопов использованы смолы с различными привитыми азотсодержащими краун-эфирами: L^5 – L^6 – азакраун-ионообменные смолы [29], DBPDA – дибензопиридинодиамидо-азакраун [30], RDBPDA – восстановленный дибензопиридинодиамидо-азакраун [30], N_3O_3 – 1,7,13-триоксо-4,10,16-триазациклооктадекан [31], N_4O -пептидная смола, тетрамеризованная азакраун-эфиром [32], $\text{N}_4\text{O}_2 \times 4\text{M}$ – 1,16-диоксо-4,7,10,13-тетраазациклооктадекан (тетрамеризованная пептидная смола) [33], N_4S_2 – азакраун-ионообменная смола [34]. Коэффициенты разделения существенно зависят от строения азакраун-

эфира и изменяются в достаточно большом диапазоне: от 1.00127 [32] до 1.068 [31].

Подводя итог, можно отметить, что использование краун-эфиров и криптандов позволяет достичь достаточно высоких коэффициентов разделения, сопоставимых с коэффициентом разделения для амальгамы. Более того, для некоторых краун-эфиров и макробициклических эфиров в системе LiClO_4 – нитробензол – вода получены высокие коэффициенты разделения, достигающие 1.15–1.18 [39]. Существенными недостатками краун-эфиров и криптандов являются их большая стоимость, а также необходимость использования в ряде случаев токсичных и легко воспламеняющихся органических растворителей (хлороформ, метанол и др.). Тем не менее поиск новых систем с высоким коэффициентом разделения и приемлемой стоимостью открывает хорошие возможности для использования соединений этого класса при разделении изотопов лития.

ИОНООБМЕННЫЙ СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ

Использование метода ионного обмена для разделения литиевых изотопов было впервые осуществлено в [40]. В качестве ионообменника был использован гидратированный алюмосиликат натрия. Найденный коэффициент разделения был равен 1.022. Однако в более позднем исследовании этой системы найдены гораздо более низкие значения коэффициента разделения (1.0038–1.0055) [41]. Низкие (1.002–1.007) значения коэффициента разделения на ионитах Zeo Karb и Dowex 50 были получены в более поздних разрозненных работах, выполненных с 1949 по 1958 г. [42–47].

Первые, наиболее детальные исследования влияния различных параметров на разделение изотопов лития с помощью ионообменной хроматографии были выполнены в [48–51]. Так, в [48] отмечено, что увеличение степени сшивки смолы Dowex 50 приводит к возрастанию коэффициента разделения. Однако значения α , полученные в этих экспериментах, невелики (1.001–1.0038). Такое изменение коэффициента в зависимости от степени сшивки было объяснено различной степенью дегидратации катионов лития в смоле. В [49]

исследовано влияние температуры на коэффициент разделения изотопов на катионообменнике Dowex X-16. Увеличение температуры с 3 до 59 °C приводит к уменьшению коэффициента разделения с 1.0033 до 1.0026. Из температурной зависимости найдена энтальпия реакции обмена ${}^6\text{Li}$ (водн) + ${}^7\text{Li}$ (смола) \leftrightarrow ${}^6\text{Li}$ (смола) + ${}^7\text{Li}$ (водн) (–2.26 кал/(моль при 25 °C)) и энтропия (–1.81 $\times 10^{-3}$ кал/(моль \times C)). В [50] изучено влияние состава катионов и анионов элюентов на коэффициент разделения. Для изучения влияния катионов использовались хлориды металлов и ионит Dowex 50-X16 в соответствующей катионной форме. Показано, что возрастание теплоты гидратации катиона в ряду NH_4^+ , K^+ , NH_3OH^+ , H^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} приводит к увеличению коэффициента разделения от 1.0023 до 1.005 (табл. 3). Накопление изотопа ${}^6\text{Li}$ при этом происходит в фазе смолы. Авторы связывают изменение коэффициента разделения с изменением условий гидратации катиона лития внутри смолы при наличии в ней других катионов. Для исследования влияния анионов были взяты соли калия и ионит Dowex 50-X16 в анионной форме. Обнаружено, что изменение состава анионов (за исключением OH^-) не приводит к существенному изменению коэффициента разделения. Наконец, в [51] было исследовано влияние концентрации элюата на коэффициент, определяемый при разделении изотопов в варианте зональной вытеснительной хроматографии. В качестве ионообменников использованы Dowex 50-X12 и Zeo Karb – сульфированный уголь, в качестве элюата – ацетат аммиака и соляная кислота. Во всех случаях увеличение концентрации элюата от 0.1 до 5 М приводило к существенному снижению коэффициента (см. табл. 3).

В работе [52] приведены данные по определению коэффициентов разделения с помощью вытеснительной хроматографии. Для эксперимента использованы как сильноокислотные (Asahi LS-6, Toray TIN-100), так и слабоокислотные катионообменники (Diaion WK-13). Во всех исследованных случаях накопление тяжелого изотопа происходило в ионообменнике. Значения коэффициентов разделения для этого класса ионообменников достаточно невелики и изменяются при 25 °C от 1.00089 до 1.0017. Столь невысокие значения

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты разделения (а) изотопов лития в системах с ионообменниками

Ионообменник	а		С, моль/л	Элюент	Ссылка
	а ₁ (25 °С)	а ₂ (20 °С)			
Dowex 50-4X	1.0010 ^а	–	–	HCl (0.1 M)	[48]
Dowex 50-8X	1.0016 ^а	–	–	HCl (0.3 M)	[48]
Dowex 50-12X	1.0027 ^а	–	–	»	[48]
Dowex 50-16X	1.0037 ^а	–	–	»	[48]
Dowex 50-24X	1.0038 ^а	–	–	»	[48]
Dowex 50-2X	1.0006 ^а	–	–	NH ₄ Cl (0.25 M)	[48]
Dowex 50-4X	1.0010 ^а	–	–	»	[48]
Dowex 50-8X	1.0018 ^а	–	–	»	[48]
Dowex 50-16X	1.0023 ^а	–	–	»	[48]
Dowex X-16	1.0033 ^а (3 °С)	–	8.75 (LiCl)	HCl (0.25 M)	[49]
»	1.0031 ^а (20 °С)	–	8.75 (LiCl)	»	[49]
»	1.0028 ^а (40.5 °С)	–	8.75 (LiCl)	»	[49]
»	1.0026 ^а (59 °С)	–	8.75 (LiCl)	»	[49]
Dowex 50-X16 в катион-					
ной форме:					
NH ₄ ⁺	1.0023 ^а	–	– –	NH ₄ Cl (0.25 M)	[50]
K ⁺	1.0029 ^а	–	–	KCl (0.25 M)	[50]
NH ₃ OH ⁺	1.0033 ^а	–	–	NH ₃ OHC1 (0.25 M)	[50]
H ⁺	1.0037 ^а	–	–	HCl (0.25 M)	[50]
Ca ²⁺	1.0037 ^а	–	–	CaCl ₂ (0.125 M)	[50]
Cu ²⁺	1.0045 ^а	–	–	CuCl ₂ (0.125 M)	[50]
Cr ³⁺	1.0050 ^а	–	–	CrCl ₃ (0.083 M)	[50]
Al ³⁺	1.0050 ^а	–	–	AlCl ₃ (0.083 M)	[50]
Dowex 50-X16 в анион-					
ной форме:					
OH ⁻	1.0037 ^а	–	–	KOH (0.25 M)	[50]
Cl ⁻	1.0029 ^а	–	–	KCl (0.25 M)	[50]
HCOO ⁻	1.0028 ^а	–	–	KHCOO (0.25 M)	[50]
SO ₄ ²⁻	1.0027 ^а	–	–	K ₂ SO ₄ (0.125 M)	[50]
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	1.0023 ^а	–	–	K ₄ Fe(CN) ₆ (0.0625 M)	[50]
C ₆ H ₆ O ₇ ²⁻	1.0029 ^а	–	–	(NH ₄) ₂ C ₆ H ₆ O ₇ (0.125 M)	[50]
Cl ⁻	1.0023 ^а	–	–	NH ₄ Cl (0.25 M)	[50]
Dowex 50-X12	1.00285 ^а	–	10 (LiCl)	HCl (0.16 M)	[51]
»	1.002 ^а	–	10 (LiCl)	HCl (1 M)	[51]
»	1.00187 ^а	–	10 (LiCl)	NH ₄ OOCCH ₃ (0.16 M)	[51]
»	1.00138 ^а	–	10 (LiCl)	NH ₄ OOCCH ₃ (1 M)	[51]
»	1.00075 ^а	–	10 (LiCl)	NH ₄ OOCCH ₃ (5 M)	[51]
Zeo Karb	1.002 ^а	–	10 (LiCl)	HCl (0.16 M)	[51]
»	1.00138 ^а	–	10 (LiCl)	HCl (1 M)	[51]
»	1.00075 ^а	–	10 (LiCl)	HCl (5 M)	[51]
LS-6	1.00101 ^б	–	0.12 (LiCl)	CaCl ₂ (0.053 M)	[52]
»	1.00089 ^б	–	0.098 (LiCl)	SrCl ₂ (0.050 M)	[52]
WK-13	1.00120 ^б	–	0.104 (LiCl)	CaCl ₂ (0.053 M)	[52]
LS-6	1.0009 ^б	–	0.100 (LiOH)	KOH (0.105 M)	[52]
»	1.0010 ^б	–	0.100 (LiAc)	SrAc ₂ (0.055 M)	[52]
TIN-100	1.00164 ^б	–	0.120 (LiCl)	KCl (0.106 M)	[52]

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

Ионообменник	а		С, моль/л	Элюент	Ссылка
	а ₁ (25 °С)	а ₂ (20 °С)			
TIN-100	1.0015 ^б	–	0.104 (LiLc)	KLc (0.114 M)	[52]
»	1.00171 ^б	–	0.104 (LiPh)	KPh (0.101 M)	[52]
»	1.00158 ^б	–	0.107 (LiAc)	KAc (0.094 M)	[52]
BirMO	1.004 ^{б, в}	1.006 ^г			[56, 62]
HolMO	1.006 ^{б, в}	1.006 ^г			[56, 62]
SpIMO-I	1.006 ^{б, в}	0.997 ^г			[56, 62]
SpIMO-R	1.013 ^{б, в}	1.002 ^г			[56, 62]
CsbC	1.024 ^{б, в}	1.024 ^г			[56, 62]
MnO ₂ (Li) (DE _{Li} = 93.9 %)	1.014 ^б	–	0.1 (LiOH)		[57]
MnO ₂ (Li) (DE _{Li} = 85.3 %)	1.0067 ^б	–	0.1 (LiOH)		[57]
HMnO (2Mg) (DE _{Mg} = 32 %)	1.016 ^б	–	0.1 (LiOH)		[58]
» (50 %)	1.015 ^б	–	0.1 (LiOH)		[58]
» (56 %)	1.0075 ^б	–	0.1 (LiOH)		[58]
» (77 %)	1.008 ^б	–	0.1 (LiOH)		[58]
» (97 %)	1.006 ^б	–	0.1 (LiOH)		[58]
MnO ₂ (Li) :					
Li/Mn = 0.4 (400 °С)	1.0061 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.4 (600 °С)	1.0079 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.4 (850 °С)	1.0079 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.5 (400 °С)	1.0092 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.5 (600 °С)	1.0072 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.5 (850 °С)	1.0088 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.7 (400 °С)	1.0053 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.7 (600 °С)	1.0062 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.7 (850 °С)	1.0057 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.8 (400 °С)	1.0040 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
Li/Mn = 0.8 (600 °С)	1.0050 ^б	–	0.1 (LiOH)		[59]
TiP	–	1.017 ^{б, г}			[61, 62]
TiP(200)	–	1.018 ^{б, г}			[61, 62]
TiP(400)	–	1.019 ^{б, г}			[61, 62]
TiP(600)	–	1.010 ^{б, г}			[61, 62]
ZrP	–	1.001 ^{б, г}			[61, 62]
ZrP(200)	–	1.003 ^{б, г}			[61, 62]
ZrP(400)	–	1.007 ^{б, г}			[61, 62]
ZrP(600)	–	1.010 ^{б, г}			[61, 62]
SnP	–	1.003 ^{б, г}			[61, 62]
SnP(400)	–	1.015 ^{б, г}			[61, 62]
ZOP	–	1.014 ^{б, г}			[61, 62]
TiP (PVC)	–	1.000 ^б		CH ₃ COOH (0.1M)	[63]
»	–	1.007 ^б		(NH ₄) ₂ CO ₃ (0.2M)	[63]

Примечание. Катиониты: Dowex – полистиролдивинилбензосульфатная смола различной шитости; Zeo Karb – сульфированный уголь, имеющий группы замещения SO₂OH, COOH, OH; LS-6 – сильнокислотная катионообменная смола с обменной группой SO₃⁻; WK-13 – слабокислотная катионообменная смола с обменной группой COO⁻; TIN-100 – сильнокислотное катионообменное волокно с обменной группой SO₃⁻. Адсорбенты: BirMO – оксид марганца со структурой бернессита; HolMO – оксид марганца со структурой голландита; SpiMO-I, SpiMO-R – оксиды марганца со структурой шпинели; CsbC – кубическая сурьмяная кислота; TiP – α-фосфат титана Ti (HPO₄)₂·nH₂O; ZrP – α-фосфат циркония Zr (HPO₄)₂·nH₂O; SnP – α-фосфат олова Sn (HPO₄)₂·nH₂O; ZOP – цирконий-оксоний-фосфат; TiP (PVC) – гранулированный α-фосфат титана с поливинилхлоридом. Lc – лактат; Ac – ацетат; Ph – фосфат; DE – степень удаления из ионообменника. В случаях, отмеченных индексом а, $a = ({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{смола}} / ({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li})_{\text{р-р}}$, а в случаях, отмеченных индексом б, $a = ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{р-р}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{адсорбент}}$. При однократном разделении изотопов лития в качестве исходных растворов использованы 0.1 M LiOH (индекс в), и 0.03 M LiCl + 0.07 M LiOH (индекс г).

связаны, по-видимому, с тем, что катионный обмен происходит при сохранении водной оболочки катионов лития. Низкие коэффициенты разделения (на уровне 1.001-1.003) найдены и в работах [53-55], где были использованы смешанные растворители: вода - моноэтаноламин [53], вода - диметилсульфоксид [54, 55] и вода - ацетон [55].

Достаточно низкие коэффициенты разделения органических катионообменников привели к поиску неорганических систем, обладающих большими коэффициентами разделения. Среди таких работ можно выделить исследования катионообменников на основе оксидных соединений марганца [56-59], фосфатов титана [60-63], сурьмяной кислоты [64-66].

Сорбенты на основе соединений марганца

В работе [56] исследовано фракционирование изотопов лития на 5 неорганических ионообменниках с различными ионно-ситовыми свойствами. Обнаружено, что при разделении тяжелый изотоп накапливался в растворе. Коэффициент разделения для LiOH при 25 °C варьировал от 1.004 до 1.013 и возрастал в следующем ряду: оксид марганца со структурой бернессита < оксид марганца со структурой голландита < оксид марганца со структурой шпинели < кубическая сурьмяная кислота. Коэффициент разделения зависел от радиуса ионного сита и был максимален при $r = 0.10$ нм. Зависимость коэффициента разделения от радиуса авторы связывают с двумя факторами: различием в гидратационном окружении лития в ионообменнике и жидкой фазе и влиянием стабилизации лития в твердой фазе. По мнению авторов, высокие коэффициенты разделения характерны для ионообменных систем с радиусом пустот, близким к 0.1 нм (или с высокой селективностью к катиону натрия).

В работе [57] был исследован сорбент, полученный при извлечении лития из LiMn_2O_4 с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Максимальное значение коэффициента разделения (${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$) составило 1.014 при 25 °C. Была предпринята попытка определить коэффициент разделения для различных адсорбционных мест в сорбенте. Для этого после обмена сорбент промывали

различными порциями соляной кислоты. Для 14 % удаленного после обмена лития был найден коэффициент разделения, равный 1.0018 ± 0.0016 . Для других 26 %, удаляющихся при более жестких условиях, коэффициент разделения составил 1.0024 ± 0.0016 . Наконец, для остальных 60 % он равен 1.021 ± 0.001 . По мнению авторов, эти данные говорят о наличии различных адсорбционных мест внутри сорбента, существенно отличающихся коэффициентом разделения.

Так, в работе [58] была показана возможность применения сорбента, приготовленного при частичном удалении Mg из Mg_2MnO_4 , для разделения изотопов лития. Найдено, что коэффициент разделения α , определенный как $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{р-р}} / ({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{ак}}$ при 25 °C, зависит от степени удаления магния из Mg_2MnO_4 . Среднее значение α составляет 1.015 при степени извлечения менее 50 %. При степени извлечения более 50 % его значение равно 1.006. Такую зависимость коэффициента разделения авторы связывают с изменением структуры твердого тела при удалении части катионов магния.

В работе [59] исследовано разделение изотопов лития на литий-марганец-оксидном сорбенте шпинельной структуры с различным отношением Li/Mn, полученном при извлечении лития из оксидно-марганцевого сорбента. Значения найденных коэффициентов разделения варьировали от 1.004 до 1.009. Авторы отмечают, что наибольшего значения коэффициент разделения достигает при Li/Mn = 0.5. При дальнейшем увеличении отношения Li/Mn коэффициент падает. Такой результат авторы связывают с изменением доли тетраэдрических и октаэдрических пустот при изменении отношения Li/Mn. Эти данные, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что изотопный эффект при обмене лития между тетраэдрическими пустотами и раствором больше эффекта для октаэдрических пустот.

Сорбенты на основе фосфатов

Первые результаты по использованию фосфатов титана отражены в [60]. Более подробно эти исследования приведены в работе [61]. Авторами исследованы фосфаты титана, циркония, олова. Значения коэффициентов

разделения, найденные для этих систем, лежат в интервале 1.001–1.018. По мнению авторов, коэффициенты разделения зависят от степени гидратации катионов лития в сорбенте, а именно, чем интенсивней процесс дегидратации при обмене, тем больше коэффициент. С другой стороны, более сильное связывание лития в сорбенте уменьшает коэффициент разделения. Кроме того, авторы считают, что есть корреляция между коэффициентом разделения и сродством к натрию: увеличение сродства приводит к увеличению коэффициента разделения.

В работе [62] приведены коэффициенты разделения для ряда фосфатов титана, циркония и олова, а также для цирконий-оксоний-фосфата. Исследовались как исходные фосфаты, так и фосфаты, предварительно нагретые при различных температурах. Значения коэффициентов разделения варьируют от 1.001 до 1.019 и зависят как от природы катиона металла, так и от температуры предварительной термической обработки. В большинстве исследованных случаев термическая обработка приводила к увеличению коэффициента разделения. Как и в предыдущей работе, авторы предполагают наличие связи между коэффициентом разделения и степенью дегидратации. Они также считают, что есть корреляция между коэффициентом разделения и селективностью ионообменника к ионам натрия: увеличение селективности приводит к увеличению коэффициента разделения.

Наконец, в работе [63] исследовано фракционирование изотопов лития методом ионообменной хроматографии с использованием гранулированного кислого фосфата титана. Для гранулирования применяли как поливинилхлорид, так и неорганическую связку. В качестве элюента использованы карбонат аммония и уксусная кислота. В процессе разделения легкий изотоп накапливался в фазе сорбента. Обнаружено, что процесс грануляции приводит к существенному (в 2–3 раза) снижению емкости сорбента по литию, а также к значительному уменьшению коэффициента разделения. Такое снижение авторы связывают с блокировкой катионообменных мест в сорбенте. Использование карбоната аммония предпочтительнее по сравнению с уксус-

ной кислотой. Максимальный коэффициент разделения, найденный для гранулированного фосфата титана, составляет 1.007, что существенно меньше значения 1.017, обнаруженного для порошка этого соединения.

Сорбенты на основе сурьмяной кислоты

Использование сурьмяной кислоты для разделения изотопов лития отражено впервые в [64]. Кислота была получена путем гидролиза пентахлорида сурьмы с последующим старением осадка. Более детальные данные по использованию кубической сурьмяной кислоты для разделения изотопов лития приведены в работе [56]. Разделение изотопов осуществлялось как из раствора гидроксида лития, так и из смеси растворов хлорида и гидроксида лития. В обоих случаях были обнаружены достаточно высокие коэффициенты разделения при 20 °C (1.024). В работе [65] была использована промышленная гранулированная кубическая сурьмяная кислота (Toagosei Chemical Industry Co.). Для определения коэффициентов разделения применен метод хроматографии. Для реализации метода необходимо тщательно контролировать pH раствора и его химический состав. Так, для проведения разделения изотопов в режиме прямого фронтального анализа был использован 0.1 M p-p LiAc + HAc с pH 2.25. Для разделения изотопов в режиме обратного фронтального анализа применяли 0.1 M p-p LiAc + HAc (pH 2.25) и 0.1M NaAc + HAc + HCl (pH 3.46). Найденное значение коэффициента разделения составило 1.016. Эти данные указывают на перспективность использования кубической сурьмяной кислоты. Наконец, в одной из последних работ использована моноклинная сурьмяная кислота [66], полученная путем замещения ионов лития в LiSbO₃ на протоны. Максимальный коэффициент разделения, найденный при 25 °C, составил 1.025.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ ЛИТИЯ

Работ, основанных на использовании других подходов к разделению изотопов лития, существенно меньше. Ряд работ базируется на различии в подвижности изотопов лития,

т.е. кинетическом изотопном эффекте. Так, различие в подвижности было использовано для разделения изотопов при электролизе расплавленного нитрата лития [67]. Показано, что при стационарном процессе электролиза отношение ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ возрастает при приближении к аноду и составляет вблизи него $\gg 1000$.

В работе [68] для разделения изотопов использована различная ионная проводимость перовскита $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{1-3x}\text{TiO}_3$ по отношению к изотопам лития. Для разделения была применена электрохимическая ячейка с мембраной на основе поликристаллического перовскита $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$. В качестве анода и катода использовали платиновую и стальную проволоку. Электролиз 0.1 М водного раствора хлорида лития, при котором происходит разделение изотопов, осуществляли при постоянном напряжении. Обнаружено, что в катодном растворе отношение ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$, в зависимости от времени электролиза, возрастает с 0.047 до 0.065–0.076. Таким образом, $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ может быть использован в качестве сепаратора для разделения лития при электролизе.

Разделение изотопов лития может быть осуществлено методом обратного осмоса [69].

Другой пример использования переноса через мембрану для разделения изотопов лития приведен в [70, 71]. В работе [70] использована жидкая мембрана на основе производных бис-(2,9-дибутил-1,10-фенантролина). Разделение изотопов осуществлялось в U-образной трубке при 25 °С. Исходная фаза содержала 3М водный раствор LiI , а органическая фаза – производные бис-фенантролина, растворенные в CHCl_3 . В качестве приемной фазы использовалась вода. Изотопный фактор разделения (S) определялся как

$$S = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_b}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_a}$$

где $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_0$ – изотопное отношение для исходного раствора иодида лития (12.35). $({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_a$ – изотопное отношение для конечного водного раствора. Значения найденных факторов разделения варьируют от 1.000 до 1.020. Найденно, что наибольшая скорость переноса лития через мембрану наблюдается для производных, содержащих четное число метиленовых групп (4 и 6), что коррелирует со ста-

бильностью литиевых комплексов в органической фазе. Полученные данные свидетельствуют об образовании ионами лития стабильных комплексов состава 1:1 с производными бис-(2,9-дибутил-1,10-фенантролина), содержащими четное число метиленовых групп. Показано, что разделение изотопов не коррелирует с эффективностью переноса лития. Для исходного 2,9-дибутил-1,10-фенантролина фактор разделения равен 1.000 и изменяется в следующем ряду: 2,9-дибутил-1,10-фенантролин < Bisphen-C8, Bisphen-C4 < Bisphen-C6 < Bisphen-C5 < Bisphen-C7. Значения коэффициентов разделения выше 1 свидетельствуют о том, что легкий изотоп предпочтительно накапливается в фазе-приемнике, а тяжелый изотоп – в исходной фазе. Таким образом, соединения с низкой скоростью переноса лития (C_5 , C_7) дают более высокие факторы разделения изотопов лития. Эти данные свидетельствуют о том, что нет простой корреляции между разделением литиевых изотопов и стабильностью литиевых комплексов в органической фазе. Авторы попытались описать процесс разделения в терминах транспортного мембранного процесса и реакции обмена изотопов. Для описания транспорта используется выражение для диффузии ионных пар, предложенное в работе [72]. Скорость переноса J определяется выражением

$$J = \frac{DKC_0(C_S^2 - C_R^2)}{L(1 + KC_S^2)(1 + KC_R^2)}$$

где D – коэффициент диффузии литиевого комплекса в органической фазе, K – константа экстракционного равновесия, C_0 – концентрация лиганда в органической фазе, C_S – концентрация лития в исходной водной фазе, C_R – концентрация лития в конечной водной фазе, L – толщина мембраны. Авторы предполагают, что из-за низкой скорости переноса лития выражение может быть представлено в следующем виде:

$$J = \frac{DKC_0(C_S^2 - C_R^2)}{L}$$

Это уравнение свидетельствует о том, что транспорт лития пропорционален константе экстракционного равновесия (K) и коэффициенту диффузии литиевого комплекса (D). По мнению авторов, это выражение может быть

применено для описания переноса изотопов лития. Так как коэффициент диффузии должен мало зависеть от вида изотопа, делается вывод о том, что разделение обусловлено различием в константах экстракционного равновесия для изотопов. Используя приближение Бигеляйзена-Майера [73, 74], авторы приходят к следующему выражению для равновесной константы разделения изотопов между исходной водной и органической фазой: $\ln S_{\text{eq}} = 1.063 - \text{const} \cdot k_A$. Из этого выражения видно, что коэффициент разделения изотопов между исходной водной и органическими фазами уменьшается при увеличении k_A – силовой постоянной симметричного валентного колебания литиевого комплекса, т.е. реагенты с более высокой селективностью по отношению к ионам лития дают более низкий коэффициент разделения. По мнению авторов, это обстоятельство может являться причиной более низких факторов разделения (S) для Bisphen-C6 и Bisphen-4 по сравнению с Bisphen-C5 и Bisphen-C7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о том, что нетрадиционные методы разделения изотопов позволяют получить достаточно высокие коэффициенты разделения, сопоставимые с коэффициентами, достигаемыми при амальгамном способе (1.05–1.06). Так, в случае экстракционного разделения наибольшие (1.02–1.05) коэффициенты разделения найдены при использовании кислород- и азотсодержащих краун-эфиров с небольшим размером полости. Это приводит к тому, что при переходе катионов лития из жидкой фазы в полость краун-эфира происходит существенное изменение его окружения, что и является одной из основных причин получения высоких коэффициентов разделения. Важным достоинством краун-эфиров является возможность нанесения их на различные высокопористые гранулированные носители, которые позволяют использовать хроматографические варианты разделения изотопов без существенного уменьшения коэффициентов разделения. К сожалению, высокая стоимость краун-эфиров ограничивает их практическое применение.

Кроме того, к недостатку данного метода можно отнести необходимость использования легковоспламеняющихся и токсичных веществ (метиловый спирт, хлороформ и др.).

Наибольшие значения коэффициентов разделения, найденные для неорганических ионообменников (сурьмяная кислота), составляют 1.024–1.025, что несколько ниже значений, определенных для краун-эфиров. Следует отметить, что наибольшие коэффициенты разделения характерны для тех ионообменников (оксиды марганца, сурьмяная кислота и др.), в которых обмениваемые катионы лития располагаются в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, сопоставимых с размерами катионов лития. Как и в случае краун-эфиров, небольшой размер пустот приводит к тому, что при переходе лития из раствора происходит существенное изменение его окружения (дегидратация катиона лития, изменение его координационного числа и др.), что также обеспечивает достаточно высокий коэффициент разделения [75]. К сожалению, более детальный анализ связи между характером ближайшего окружения лития в ионообменниках и коэффициентами разделения затруднен из-за недостаточности соответствующих структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 G. N. Lewis, R. T. Macdonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58 (1936) 2519.
- 2 K. Okuyama, I. Okada, N. Saito, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 2883.
- 3 Б. М. Андреев, Я. Д. Зельвенский, С. Г. Катальников, *Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами*, Энергоатомиздат, Москва, 1982.
- 4 D. A. Lee, *Advances in Chemistry*, 89 (1969) 57.
- 5 E. A. Symons, *Sep. Sci. Technol.*, 20 (1985) 633.
- 6 С. Г. Катальников, И. А. Мышлецов, *Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева*, Москва, 1989, т. 156, с. 3.
- 7 А. Ю. Цивадзе, В. И. Жилов, С. В. Демин, *Координационная химия*, 22 (1996) 243.
- 8 А. М. Розен, А. И. Михайличенко, *Журн. физ. химии*, 44 (1970) 1737.
- 9 А. В. Левкин, В. И. Жилов, О. В. Марокин, С. В. Демин, *Там же*, 65 (1991) 1384.
- 10 А. М. Розен, А. И. Михайличенко, Е. П. Мамонтова, Ю. Ф. Хромов, *Там же*, 44 (1970) 1742.
- 11 K. Nishizawa, T. Takano, I. Ikeda, M. Okahara, *Sep. Sci. Technol.*, 23 (1988) 333.
- 12 C. J. Pedersen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 386.
- 13 K. Nishizawa, S. Ishino, H. Watanabe, M. Shinagawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 21 (1984) 694.
- 14 K. Nishizawa, H. Watanabe, S. Ishino, M. Shinagawa, *Ibid.*, 21 (1984) 133.

- 15 K. Nishizawa, H. Watanabe, *Ibid.*, 23 (1986) 843.
- 16 K. Nishizawa, T. Takano, *Sep. Sci. Technol.*, 23 (1988) 751.
- 17 S. Fang, K. Zhi, L. Fu et al., *J. Nucl. and Radiochem.*, 9 (1987) 142 (цит. по [6]).
- 18 S. Fujine, K. Saito, K. Shiba, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 20 (1983) 439.
- 19 S. Fujine, K. Saito, K. Shiba, Pat. 4600566 USA, 1986.
- 20 S. Fujine, K. Saito, K. Shiba, Pat. 59145022 Japan, 1984.
- 21 S. Fujine, T. Shimizu, K. Saito, K. Shiba, Pat. 61033220 Japan, 1986.
- 22 А. Ю. Цивадзе, Д. А. Князев, А. В. Левкин и др., Реф. докл. и сообщ. 14-го Менделеев. съезда по общ. и прикл. химии, Москва, 1989, т. 2, с. 344.
- 23 А. В. Левкин, Тез. докл. 9-й Всесоюз. конф. по экстракции, Адлер, 1991, с. 57.
- 24 А. Ю. Цивадзе, В. И. Жилов, А. В. Левкин и др., Тез. докл. 10-й конф. по экстракции, Уфа, 1994, с. 134.
- 25 О. В. Марокин, В. И. Жилов, С. В. Демин и др., Там же, с. 146.
- 26 С. В. Бондарева, Экстракция и разделение изотопов щелочных и щелочноземельных металлов в системах с фосфорилсодержащими подандами и цис-изомерами дициклогексано-18-краун-6: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, Москва, 1994.
- 27 А. Ю. Цивадзе, С. В. Демин, А. В. Левкин и др., *Журн. неорганич. химии*, 35 (1990) 2158.
- 28 А. В. Левкин, С. В. Бондарева, В. Е. Баулин и др., *Журн. физ. химии*, 67 (1993) 2309.
- 29 D. W. Kim, Y. S. Jeon, Y. K. Jeong et al., *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 16 (1995) 683.
- 30 D. W. Kim, Y. S. Jeon, Y. K. Jeong et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 189 (1995) 219.
- 31 D. W. Kim, C. P. Hong, C. S. Kim et al., *Ibid.*, 220 (1997) 229.
- 32 D. W. Kim, B. K. Kim, S. R. Park et al., *Ibid.*, 232 (1998) 257.
- 33 D. W. Kim, Y. H. Jang, N. S. Lee et al., *Ibid.*, 240 (1999) 155.
- 34 D. W. Kim, C. S. Kim, J. S. Jeon et al., *Ibid.*, 241 (1999) 379.
- 35 D. W. Kim, Y. S. Jeon, T. Y. Eom et al., *Ibid.*, 150 (1991) 417 (цит. по [7]).
- 36 D. W. Kim, Y. S. Jeon, S. U. Park, *J. Korean Chem. Soc.*, 38 (1994) 841.
- 37 H. Sheng, Sh. Li, Y. Chen et al., *Youji Huaxue*, 3 (1984) 217 (цит. по [7]).
- 38 В. Е. Jepson, G. A. Cairns, US Rep. MLM-2622, 1979 (цит. по [7]).
- 39 Z. Chen, L. Echegoyen, *J. Phys. Org. Chem.*, 5 (1992) 711.
- 40 T. I. Taylor, H. C. Urey, *J. Chem. Phys.*, 5 (1937) 597; 6 (1938) 429 (цит. по [48]).
- 41 R. I. Sessions, A. H. Kibbey, J. T. Roberts, R. E. Blanco, Report CF-53-6-241, Oak Ridge National Laboratory, June 1, 1953 (цит. по [48]).
- 42 E. Glueckauf, K. H. Barker, G. P. Kitt, *Disc. Faraday Soc.*, 7 (1949) 199 (цит. по [48]).
- 43 J. H. Gross, AEC-2952, Nov. 29, 1950 (цит. по [48]).
- 44 S. H. Jury, Report CF-52-8-218, Oak Ridge National Laboratory, Aug. 15, 1952 (цит. по [48]).
- 45 R. E. Blanco, A. H. Kibbey, J. I. Land, J. T. Roberts, Report CF-53-11-47, Oak Ridge National Laboratory, Nov. 4, 1953 (цит. по [48]).
- 46 M. H. Studier, J. K. Brody, J. I. Mech, Summary Report of Chemistry Division, July 1, 1953 - March 31, 1955, ANL-5450, p. 23 (цит. по [48]).
- 47 F. Menes, E. Saito, E. Roth, Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1958, p. 227 (цит. по [48]).
- 48 D. A. Lee, G. M. Begun, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 2332.
- 49 D. A. Lee, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 187.
- 50 D. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 1801.
- 51 D. A. Lee, J. S. Drury, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965) 1405.
- 52 T. Oi, K. Kawada, M. Hosoe, H. Kakihana, *Sep. Sci. Technol.*, 26 (1991) 1353.
- 53 D. Nandan, A. R. Gupta, *Indian J. Chem. Sect. A*, 19 (1980) 15.
- 54 T. Oi, T. Imai, H. Kakihana, *J. Chromatogr.*, 627 (1992) 187.
- 55 T. Oi, A. Kondoh, E. Ohno, *Z. Naturforsch. Sect. A*, 48 (1993) 811.
- 56 K. Ooi, Q. Feng, H. Kanoh et al., *Sep. Sci. Technol.*, 30 (1995) 3761.
- 57 H. Ogino, T. Oi, *Ibid.*, 31 (1996) 1215.
- 58 N. Izawa, T. Oi, *J. Mater. Sci.*, 32 (1997) 675.
- 59 H. Takeuchi, T. Oi, M. Hosoe, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1999) 545.
- 60 K. Ooi, T. Hirotsu, H. Kano et al., Pat. 9075676 Japan, 1997.
- 61 Y. Makita, H. Kanoh, T. Hirotsu, K. Ooi, *Chem. Lett.*, 1 (1998) 77.
- 62 Y. Makita, H. Kanoh, A. Sonoda et al., in P. A. Williams, A. Dyer (Eds.), *Adv. Ion Exchange for Industry and Research*, Royal Society of Chemistry, UK, 1999, p. 270.
- 63 K. Ooi, Y. Miyai, Y. Makita, H. Kanoh, *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1999) 1133.
- 64 K. Ooi, Y. Miyai, T. Hirotsu et al., Pat. 6319956 Japan, 1994.
- 65 T. Oi, K. Shimizu, S. Tayama et al., *Sep. Sci. Technol.*, 34 (1999) 805.
- 66 T. Oi, M. Endoh, M. Narimoto, M. Hosoe, *Ibid.*, 35 (2000) 509.
- 67 I. Okada, K. Okuyama, T. Miyamoto et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 2957.
- 68 S. Kunugi, Y. Inaguma, M. Itoh, *Solid State Ionics*, 122 (1999) 35.
- 69 T. M. Whitworth, B. I. Marinas, S. I. Fritz, *J. Membr. Sci.*, 88 (1994) 231.
- 70 K. Ooi, H. Kanoh, H. Sugihara, K. Hiratani, *Chem. Lett.*, 7 (1997) 615.
- 71 K. Hiratani, H. Sugihara, K. Ooi, H. Kanoh, Pat. 10113541 Japan, 1998.
- 72 J.-P. Behr, M. Kirch, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 241.
- 73 J. Bigeleisen, M. G. Mayer, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 261.
- 74 H. Sakai, Y. Matsuhisa, *Stable Isotope Geochemistry*, University of Tokyo Press, Tokyo, 1996, p. 40.
- 75 Н. М. Жаворонков, Д. А. Князев, А. А. Ивлев, Г. Д. Клиньский, *Успехи химии*, 49 (1980) 385.