

СМЕЩЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ИК ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Е.К. Карлова, Н.В. Карлов, Г.Н. Кузьмин,
Б.Н. Ласкорин, А.М. Прохоров, Н.Н. Ступин,
Л.Б. Шурмель*

Экспериментально обнаружено смещение химического равновесия при нетепловом резонансном воздействии излучения CO_2 -лазера на границу раздела органического и водного растворов нитрата уранила.

Известно, что в газовой фазе селективное возбуждение колебаний молекул приводит к селективному протеканию химических реакций [1]. В конденсированных средах резкое увеличение скорости релаксации

препятствует эффективному проявлению селективного возбуждения молекул.

В данной работе показано, что лазерное облучение границы раздела двух растворов при колебательном возбуждении устойчивых комплексов приводит к сдвигу химического равновесия.

Эксперимент выполнен с помощью импульсного CO_2 -лазера атмосферного давления, энергия в импульсе $2 + 3$ Дж, длительность импульса по полувысоте 200 нсек, длина волны излучения 944 см^{-1} [2]. Помещением в резонатор кюветы с газом BCl_3 при атмосферном давлении лазер практически без потерь энергии перестраивался на волну 1040 см^{-1} . Частота следования импульсов излучения — 1 Гц.

В качестве объекта исследования выбрано комплексное соединение, образующееся при экстракции уранилнитрата трибутилфосфатом (ТБФ) [3]. Антисимметричное валентное колебание ν_3 уранила в данном комплексе обладает резонансным поглощением на частоте 945 см^{-1} . Эфирные группы ТБФ характеризуются интенсивным поглощением на частоте 1040 см^{-1} [4]. Известно, что уранильная группировка является линейной или почти линейной и что осевые ($\theta = \pi = 0$) и экваториальные связи в комплексах уранила являются взаимозависимыми [4, 5].

Экстракция урана из водного раствора трибутилфосфатом осуществлялась под воздействием лазерного облучения в проточном режиме. Результаты опытов сведены в таблицу.

№ опыта	Равновесное содержание урана в водной фазе (г/л)		Коэффициент распределения урана (K_p)		Изменение K_p урана, %
	до облучения	после облуч.	до облучения	после облуч.	
1	0,367	0,333	1,46	1,71	17
2	0,329	0,292	1,78	2,20	23
3	0,045	0,023	19,00	38,20	101
4	0,329	0,309	1,78	1,91	8
5	0,252	0,257	1,59	1,55	-2

1. Экстрагент — $0,1 \text{ м}$ раствор ТБФ в *n*-октане. Исходный водный раствор — $0,902 \text{ г/л}$ урана в 4н HNO_3 , облучение — 944 см^{-1} .
2. Экстрагент — $0,1 \text{ м}$ раствор ТБФ в керосине, исходный водный раствор — тот же, облучение — 944 см^{-1} .
3. Экстрагент — 30% раствор ТБФ в керосине, исходный водный раствор — тот же, облучение — 944 см^{-1} .
4. Экстрагент — $0,1 \text{ м}$ раствор ТБФ в керосине, исходный водный раствор — тот же, облучение — 1043 см^{-1} .
5. Экстрагент — $0,1 \text{ м}$ раствор ТБФ в CCl_4 , исходный водный раствор — $0,654 \text{ г/л}$ урана в 4н HNO_3 , облучение — 944 см^{-1} .

В опытах 1 + 4 облучению подвергался тонкий слой экстрагента, протекающий по поверхности водного раствора, в опыте 5 — тонкий слой водного раствора, протекающий по экстрагенту.

Количественный анализ осуществлялся методом химического титрования с точностью $\pm 2,5\%$. Повышения температуры жидкостей в процессе облучения не наблюдалось. Специально поставленными опытами в отсутствие лазерного облучения было установлено, что повышение температуры ухудшает экстракцию урана ТБФ-ом. Экстракционные свойства облученных растворов ТБФ после резэкстракции сохранялись.

Приведенные данные показывают, что излучение CO_2 -лазера улучшает экстракцию урана трибутилфосфатом, если оно попадает на поверхность раздела фаз через органическую фазу. Отсутствие этого эффекта при облучении через слой водной фазы связано с сильным поглощением излучения водой.

Наблюдавшееся смещение химического равновесия на границе раздела органического и водного растворов при резонансном воздействии лазерного излучения на комплекс "ТБФ – нитрат уранила" может быть объяснено упрочнением экваториальных связей комплекса при возбуждении антисимметричных валентных колебаний осевой связи уранильной группировки комплекса и относительной стабильностью упрочненного состояния, что и вызывает изменение условий экстракционного равновесия. Происходящее таким образом при селективном поглощении лазерного излучения изменение химического потенциала приводит к селективной активации процесса химической сорбции.

Следует заметить, что частоты поглощения уранильных комплексов различного изотопического состава несколько различаются. Следовательно, можно ожидать, что лазерно-экстракционный метод заслуживает внимания, как возможный метод изотопного обогащения.

Таким образом, обнаружено тепловое влияние ИК лазерного излучения на химическое равновесие в экстракционных системах и показана возможность стимулирования процессов экстракции путем селективного воздействия ИК излучения как на извлекаемые компоненты, так и на экстрагент.

Физический институт
им. П.Н.Лебедева
Академии наук СССР

После переработки
2 октября 1975 г.

Поступила в редакцию
8 мая 1975 г.

Литература

- [1] N. V. Karlov. Appl. Optics, 13, 301, 1974.
- [2] Д.Ю.Зарослов, Е.К.Карлова, Н.В.Карлов, И.О.Ковалев, Г.П.Кузьмин, Р.П.Петров. Сб. "Квантовая электроника", вып. 3, стр. 116, 1973.
- [3] С.Блейк, С.Бейс, К.Браун. Докл. №1550, представленный на Вторую Международную конференцию по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
- [4] Спектроскопические методы химии комплексных соединений под ред. чл.-корр. АН СССР В.М.Вдовенко "Химия" М.-Л., 170, 1964.
- [5] М.Е.Дяткина, В.П.Марков, И.В.Цапкин, Ю.Н.Михайлов. ЖНХ, 6, 575, 1961.