

金属离子络合后的扩散问题

I. 溶液中的扩散(Co^{2+} -EDTA和 UO_2^{2+} - H_2SO_4 体系)

邱陵 曹如晟 吕德彬 刘建英

(兰州大学)

提出了一个表征金属离子在络合后的扩散速率的公式如下:

$$D_T C_T = \sum C_i D_i$$

这里, C_i 为第 i 种粒子的浓度 (i 包括简单金属离子和逐级络合离子); D_i 为第 i 种粒子的扩散系数; D_T 为表观扩散系数。测定了 Co^{2+} 和 CoY^{2-} 在 25°C 和 $\mu=0.10$ 时的扩散系数, $D_{\text{Co}^{2+}} = (7.1 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒, $D_{\text{CoY}^{2-}} = (5.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒。当 Co^{2+} 和 CoY^{2-} 平衡存在于溶液中时, 证明含 Co^{2+} 粒子的表观扩散系数服从上式。又测定了 UO_2^{2+} - H_2SO_4 体系中含 UO_2^{2+} 粒子的表观扩散系数, 按上式算出了 UO_2^{2+} 、 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 的扩散系数, 计算值 $D_{\text{UO}_2^{2+}} = 5.0 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒, 和测量值一致。

离子的扩散速度以扩散系数表征之。若干金属离子在溶液中的扩散系数已被测得^[1-4]。但很多重要的化学分离过程, 大多在络合剂存在下完成, 如萃取法、色层法、电分离等都是。此时, 金属离子和其共存的逐级络合物的表观扩散速度将对分离过程的效率和速度起重要作用。例如, 使用络合剂进行离子交换分离时, 离子在溶液中扩散速度的变慢将使色谱峰变宽。在放射化学中, 研究各种矿物酸和铀、钍、钷等形成的诸络合质点的扩散速度, 对阐明许多重要的分离过程具有重要的作用。

金属离子络合后的扩散问题, 尚未进行过系统的研究。J. J. Lingane^[5] 首先发现, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Sb}(\text{III})$, $\text{Sn}(\text{II})$, Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 在酒石酸中的极谱扩散电流比在稀矿物酸中的要小60—80%。显然, 这和金属离子螯合后体积变大和电荷发生变化有关。从原则上说, 可以利用极谱数据计算各级络合离子的扩散系数, 但这只限于能产生极谱波的底液, 对于示踪量的放射性离子更是无能为力。

实际上最重要的问题不仅在于分别测定简单离子和络合离子的扩散系数, 研究扩散系数和离子电荷及体积大小的关系, 而且要弄清当它们共存时扩散速度的表示方式。例如, 能否以一个表观扩散系数表征, 该表观扩散系数和各有关离子的扩散系数之间存在何种关系等等。

本文用毛细管法研究了 Co^{2+} -EDTA、 UO_2^{2+} - H_2SO_4 两个体系。证明体系中的金属和金属络合离子的扩散速度能以一个表观扩散系数 D_T 表征:

1979年4月2日收到。

$$D = \frac{\sum D_i C_i}{\sum C_i} = \sum D_i m_i \quad (1)$$

式中 D_i 和 C_i 分别为第 i 种离子的扩散系数和克分子浓度; m_i 是该种离子所占百分率。上式表示离子的扩散系数是加合性的。

原 理 和 实 验 方 法

原理 离子在单位力作用下的移动速度叫淌度。设 U_m 和 U_{mx} 为金属离子和金属络合离子的淌度, C_m 和 C_{mx} 分别为它们的浓度, 则 $U_m C_m$ 和 $U_{mx} C_{mx}$ 应分别为在单位作用力下、单位时间内经过单位截面的离子量, 设它们的总浓度为 C_T , 则按物料平衡:

$$U C_T = C_m U_m + C_{mx} U_{mx} \quad (2)$$

U 为体系中有离子表现的淌度。在无限稀释的溶液中^[6]

$$D_i = \frac{RT}{K} U_i \quad (3)$$

把 (3) 代入 (2) 得:

$$D_T = \frac{D_m C_m + D_{mx} C_{mx}}{C_T} \quad (4)$$

其普遍的代表式即 (1) 式。

在真实溶液中, D 值随离子强度和本身离子浓度而改变, 但变化并不显著, 式 (1) 实际上仍然是正确的。

实验方法 采用毛细管扩散法^[7]。实验装置见图 1。

在毛细管 3 中装入待研究的溶液后, 用螺丝 2 将其固定于圆盘 1。藉杆 5 把圆盘 1 放入量筒 4 中, 量筒中的溶液已预先恒温到 25℃, 其组成和毛细管中的一样, 只是不含有待研究的 Co^{2+} 或 UO_2^{2+} 离子。扩散一定时间后, 取出毛细管, 将里面的溶液全部洗出, 用液体计数管测 ^{60}Co 的放射性强度 (I_t)。用示波极谱仪测铀浓度 (C_t), 则

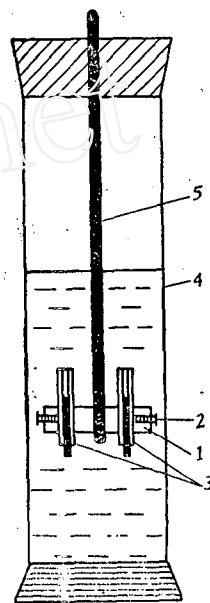


图 1 测扩散系数的毛细管法装置

- 1 —— 有机玻璃圆盘;
- 2 —— 螺丝;
- 3 —— 毛细管;
- 4 —— 量筒;
- 5 —— 玻璃棒。

$$\frac{I_t}{I_0} \left(\text{或} \frac{C_t}{C_0} \right) = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\theta} + \frac{1}{9} e^{-9\theta} + \frac{1}{25} e^{-25\theta} + \dots \right) \quad (5)$$

I_0 或 C_0 为同一毛细管中溶液的起始放射性强度或起始浓度; $\theta = \frac{\pi^2 D t}{4 L^2}$, 其中 L 为毛细管有效长度, D 是待测的扩散系数, t 是扩散时间。

根据 I_t/I_0 (或 C_t/C_0) 的比值, 可以求得 θ 值, 再由 t 及 L 可算出 D 值。

Co²⁺-EDTA 体 系

1. 溶液的配制 Co²⁺和EDTA生成稳定的CoY²⁻离子(25℃, $\mu=0.1$ 时的生成常数为 $10^{16.76}$)。氢式络合离子CoHY⁻在 pH>4.5 时, 其量可完全忽略不计。按此, 配制了离子强度 $\mu=0.10$ 的下列五种溶液:

- (i) 含有Co²⁺;
- (ii) 含有CoY²⁻;
- (iii) 含有Co²⁺和CoY²⁻, $C_{Co^{2+}}^0:C_{CoY^{2-}}^0=1:3$;
- (iv) 含有Co²⁺和CoY²⁻, $C_{Co^{2+}}^0:C_{CoY^{2-}}^0=1:1$;
- (v) 含有Co²⁺和CoY²⁻, $C_{Co^{2+}}^0:C_{CoY^{2-}}^0=3:1$.

分析纯的EDTA, 一次提纯后, 以铬黑T为指示剂, 用MgSO₄ 标定之, 其浓度为 $1.036 \times 10^{-2} M$ (液A)。⁶⁰Co 的比度为 6.8 居里/克, 用 HNO₃(A. R.) 溶解活性钴片, 烘干后, 溶于 pH=1.4 的盐酸。其浓度经 EDTA 标定为 $6.950 \times 10^{-3} M$ (液B)。

配制 1 份 4.0N 的 NaCl(A. R.) 溶液, 以调整离子强度。

全部溶液用去离子水配制。

用液A和NaCl溶液配制成 $\mu=0.10$ 、而 EDTA 浓度不同的六份溶液 (液C, 见表 1)。

将一定体积的液B烘干后, 加入一定体积的液C得到用于毛细管中的六种溶液 (见表 2)。

表 1 溶 液 C 的 配 制

No	总体积, 毫 升	加入的液A 体积, 毫升	加 入 的 4N NaCl 体积, 毫升	C_{EDTA}, M	pH	μ
1	500	0	12.5	0	2	0.10
1'	500	0	12.5	0	2.5	0.10
2	50	33.55	0.86	6.95×10^{-3}	4.5	0.10
3	50	12.60	1.09	2.61×10^{-3}	4.7	0.10
4	50	8.89	1.08	1.84×10^{-3}	4.8	0.10
5	50	4.19	1.13	0.87×10^{-3}	4.9	0.10

表 2 毛 细 管 内 研 究 液 的 制 备

No	1	1'	2	3	4	5
液C和B的体积比	~	~	2:1	2:1	2:1	2:1
$C_{Co^{2+}}^0:C_{CoY^{2-}}^0$	~	~	0	1:3	1	3:1
m	1	1	0	0.25	0.50	0.75

量筒中的相应溶液由液A和 4N NaCl 溶液调配 (表 3)。

表 3 量 筒 内 的 溶 液 配 制

总 体 积, 毫升	加入的液A体积, 毫升	加 入 的 4N NaCl体积, 毫升	pH	μ	注
500	0	12.5	2	0.10	用少量盐酸调节pH
500	0	12.5	2.5	0.10	
50	16.77	0.89	4.6	0.10	
50	0	1.25	5.0	0.10	
50	0	1.25	5.0	0.10	
50	0	1.25	5.0	0.10	

2. 仪器及操作 把一支内径均匀 (以光谱比长计检查) 的 0.1 毫升移液管切割成八支毛细管, 每支长约 2 厘米。管之两端用玻璃砂磨光, 洗净晾干备用。

用一根塑料线穿入毛细孔, 在比长计下调节, 使毛细管之有效长度为 1.500 厘米, 然后用石蜡封住塑料线。

用微量滴管把待研究的溶液洗涤毛细孔内壁两次后, 将溶液装满。再把毛细管放入有机玻璃做的圆盘 (图 1 中 1) 的小孔中, 以螺丝 2 (亦用有机玻璃制成) 固定好 (如果室温为 25℃ 左右, 就不必预热), 轻轻把圆盘浸入量筒中 (筒中溶液已在恒温槽中预热到 25±0.2℃)。扩散一定时间后轻轻提出圆盘, 取出毛细管, 用稀盐酸将管内溶液全部洗入液体计数管的套筒内。套筒配有磨口, 保证计数管几何位置不变。用蒸馏水冲到刻度, 插入计数管进行放射性测量, 其总计数足以保证标准误差小于 1%。

用三份样品, 进行同样的操作, 只是不进行扩散, 求得 I_0 , 取平均值, 要求标准误差小于 0.5%, 以减少系统误差。

3. 数据处理 取 (5) 式中前两项, 得到方程:

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\frac{\pi^2 \theta'}{4}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{\pi^2 \cdot 9 \theta'}{4}} \right). \quad (6)$$

先作一条 $\frac{I_t}{I_0} \sim \theta'$ 的标准曲线。由测得的 $\frac{I_t}{I_0}$ 值从标准曲线上找到相应的 θ' , 再由 L 和 t 值算出 D 值。

由标准曲线可知, $\frac{I_t}{I_0}$ 越大, 则 θ' , 也即 D 的相对误差也越大。但 $\frac{I_t}{I_0}$ 太小, 即大部份所研究的离子已扩散出来的情况下, 因边界条件的破坏, 将使方程 (5) 带来显著误差。鉴于此, $\frac{I_t}{I_0}$ 取值 70—80% 是适宜的。当 $\frac{I_t}{I_0}$ 为 0.7 时, 如它的相对误差为 1% 时, 则 D 值的相对误差为 6%。因此, 实验需要极端谨慎, 才能得到满意的准确度。

4. 实验结果 列于表 4—8 中。

表4-1 溶液 No.1 的 扩散系数
(pH=2, 含Co²⁺)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数D, $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 $D_{Co^{2+}}$
180	2812	2384	0.848	0.0144	7.3	(7.1 $\pm$ 0.1) $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
187	5495	4640	0.844	0.0155	7.1	
360	5521	4448	0.804	0.0280	7.3	
480	5495	4265	0.775	0.0387	6.9	
480	5495	4238	0.771	0.0399	7.3	
480	5521	4260	0.772	0.0396	6.9	
720	5521	4027	0.730	0.0565	7.1	

表4-2 溶液 No.1' 的 扩散系数
(pH=2, 含Co²⁺)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数D, $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 $D_{Co^{2+}}$
180	6290	4937	0.785	0.0352	7.3	(7.1 $\pm$ 0.2) $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
180	6290	4937	0.790	0.0332	6.9	
240	6290	4771	0.758	0.0442	7.4	
300	6290	4543	0.723	0.0594	6.9	
360	5242	4199	0.801	0.0296	7.2	
540	5242	4000	0.763	0.0426	7.0	

表 5 溶液 No.2 的 扩散系数
(含CoY²⁻)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数D, $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值, $D_{CoY^{2-}}$
180	7946	6450	0.811	0.0260	5.4	(5.4 $\pm$ 0.1) $\times$ 10^{-6} 厘米 ² /秒
180	7946	6461	0.813	0.0250	5.2	
243	7946	6221	0.783	0.0358	5.5	
243	7946	6239	0.785	0.0350	5.5	
345	7946	5929	0.746	0.0490	5.3	
345	7946	5875	0.740	0.0516	5.6	

表 6 溶 液 No.3 的 扩 散 系 数
($C_{Co^{2+}}:C_{CoY^{2-}}=1:3$)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值, D_T
180	7958	6398	0.804	0.0284	5.9	$(5.9 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
260	7958	6167	0.775	0.0384	6.0	
260	7958	6183	0.777	0.0377	5.9	
300	7958	5995	0.753	0.0462	5.7	
300	7958	5980	0.751	0.0470	5.9	

表 7 溶 液 No.4 的 扩 散 系 数
($C_{Co^{2+}}:C_{CoY^{2-}}=1:1$)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 $D_{CoY^{2-}}$
180	7904	6303	0.799	0.0302	6.3	$(6.2 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
240	7904	6093	0.771	0.0399	6.2	
240	7904	6118	0.774	0.0388	6.1	
300	7904	5874	0.743	0.0501	6.3	
300	7904	5906	0.748	0.0482	6.0	

表 8 溶 液 No.5 的 扩 散 系 数
($C_{Co^{2+}}:C_{CoY^{2-}}=3:1$)

扩散时间, 分	I_0 , 次/5分	I_t , 次/5分	I_t/I_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 D_T
180	7910	6235	0.788	0.0340	7.1	$(6.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
180	7910	6257	0.791	0.0332	6.9	
240	7910	6042	0.764	0.0424	6.6	
240	7910	6027	0.762	0.0430	6.7	
300	7910	5850	0.740	0.0518	6.5	
300	7910	5807	0.734	0.0542	6.8	

5. 讨论 由表 4-1 和 4-2 知 Co^{2+} (水合)的扩散系数为 $(7.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒, 和理论值一致(对无限稀的溶液, $D = 2.67 \times 10^{-7} \lambda^0 / Z$, 25℃; 二价金属离子的 D 值大多为 7.2×10^{-6} 厘米²/秒)。由表 5 知 CoY^{2-} 的扩散系数为 $(5.4 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米²/秒, 降低了 24%。这和 Lingane 对酒石酸络合离子的观测相符^[5]。表 6—8 的数据, 虽然扩散时间不等, 但每一种含 $Co^{2+}-CoY^{2-}$ 的溶液, 均得到一个几乎恒定的扩散系数。即对于金属离子和其螯合物共存时, 仍然可用一个表观扩散系数表征其扩散速度。

将表 4—8 中求得的 D_T 对 $m_{Co^{2+}}$ 作图, 得一条直线(如图 2)。这证明了式(4)的正确性。

UO₂²⁺-H₂SO₄ 体 系

UO₂²⁺在硫酸溶液中生成 UO₂SO₄, UO₂(SO₄)₂²⁻, UO₂(SO₄)₃⁴⁻ 三种络合质点。在离子强度为0.30、温度25℃时的生成常数已精确测得^[8]:

$$\beta_1 = 102 \pm 4,$$

$$\beta_2 = (1.7 \pm 0.1) \times 10^3,$$

$$\beta_3 = (1.5 \pm 0.1) \times 10^4.$$

1. 实验 配制 $\mu=0.30$, pH 为 0.90、1.1、1.4、1.7 的四种硫酸溶液及 0.30N HClO₄ 溶液^[8]。

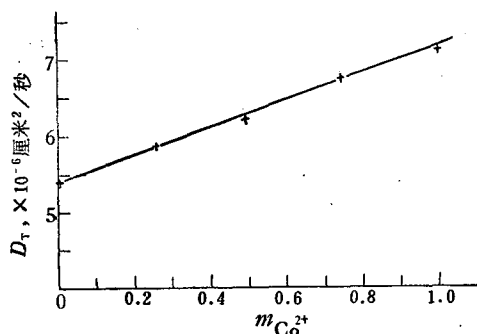


图 2 表观扩散系数 $D_T \sim m_{Co^{2+}}$ 的关系

加入铀使总浓度均为 $3.9 \times 10^{-3}N$ 。对于 HClO₄ 溶液, 铀以 UO₃ 的形式加入, 消耗的 HClO₄ 量可以忽略不计。铀是这样加入到硫酸溶液中的: 把 H₂SO₄ (A.R.) 加入到 UO₃ 中 (克分子比为 2:1), 溶解后, 取一小滴溶液加入到 10 毫升待研究的溶液中。经计算和实际测定, 它不影响溶液的 pH 和离子强度, 对 SO₄²⁻ 的消耗亦可忽略。

在上述六种溶液中, 铀的总浓度一样, 但 UO₂²⁺, UO₂SO₄, UO₂(SO₄)₂²⁻, UO₂(SO₄)₃⁴⁻ 所占的百分率各不相等。考虑到这四种质点所载电荷的符号或数量各不相同, 预计其扩散系数将相差甚多, 溶液中四种质点的表观扩散系数亦会有显著差别。

仪器装置、操作、数据处理和前叙部份相同, 只是铀的测量采用示波极谱法^[9]。

2. 结果 列入表 9—13 中。

表 9 UO₂²⁺ 在 0.3M HClO₄ 溶液中的扩散系数

扩散时间, 分	C_0 , $10^{-6}M$	C_t , $10^{-6}M$	C_t/C_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 $D_{UO_2^{2+}}$
240	5.59	4.58	0.820	0.0230	4.9	$(4.9 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
240	5.59	4.58	0.820	0.0230	4.9	
240	5.59	4.58	0.820	0.0230	4.9	
240	5.85	4.78	0.817	0.0238	5.0	
240	5.85	4.81	0.822	0.0225	4.8	
240	5.85	4.77	0.815	0.0240	5.1	
300	5.59	4.49	0.803	0.0286	4.9	
300	5.59	4.49	0.803	0.0286	4.9	
300	5.59	4.49	0.803	0.0286	4.9	
300	5.85	4.68	0.800	0.0298	5.1	
300	5.85	4.67	0.798	0.0303	5.2	

表10

U(VI)在 pH=0.90的硫酸溶液中的扩散系数

扩散时间, 分	C_0 , $10^{-6}M$	C_t , $10^{-6}M$	C_t/C_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平 均 值 D_T
240	6.24	5.28	0.853	1.26	2.8	$(3.0 \pm 0.1) \times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
240	6.24	5.28	0.853	1.26	2.8	
300	6.24	5.17	0.835	1.82	3.1	
300	6.24	5.17	0.835	1.82	3.1	
300	6.24	5.17	0.835	1.82	3.1	
360	6.24	5.10	0.824	2.14	3.0	
360	6.24	5.10	0.824	2.14	3.0	
360	6.24	5.10	0.824	2.14	3.0	

表11

U(VI)在 pH=1.1的硫酸溶液中的扩散系数

扩散时间, 分	C_0 , $10^{-6}M$	C_t , $10^{-6}M$	C_t/C_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平 均 值 D_T
240	6.30	5.41	0.859	0.0113	2.4	(2.7 ± 0.1) $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
300	6.30	5.31	0.843	0.0157	2.7	
300	6.30	5.31	0.843	0.0157	2.7	
300	6.09	5.15	0.847	0.0150	2.6	
300	6.09	5.15	0.847	0.0150	2.6	
300	6.09	5.15	0.847	0.0150	2.6	
360	6.09	5.00	0.825	0.0214	3.0	
360	6.30	5.20	0.825	0.0214	3.0	

表12

U(VI)在 pH=1.4的硫酸溶液中的扩散系数

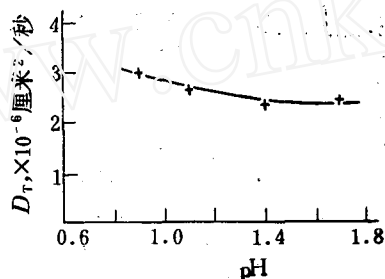
扩散时间, 分	C_0 , $10^{-6}M$	C_t , $10^{-6}M$	C_t/C_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平 均 值 D_T
240	6.15	5.30	0.862	0.0105	2.2	(2.4 ± 0.1) $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
240	6.15	5.30	0.862	0.0105	2.2	
300	6.15	5.24	0.852	0.0133	2.3	
300	6.15	5.24	0.852	0.0133	2.3	
300	6.15	5.23	0.851	0.0136	2.4	
360	6.15	5.15	0.837	0.0177	2.5	
360	6.15	5.13	0.834	0.0185	2.6	
360	6.15	5.15	0.837	0.0177	2.5	

表13

U(VI) 在 pH=1.7 的硫酸溶液中的扩散系数

扩散时间, 分	C_0 , $10^{-6}M$	C_t , $10^{-6}M$	C_t/C_0	θ'	扩散系数 D , $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒	平均值 D_T
240	6.30	5.41	0.859	0.0112	2.4	(2.5 ± 0.1) $\times 10^{-6}$ 厘米 ² /秒
240	6.30	5.41	0.859	0.0112	2.4	
240	6.30	5.41	0.859	0.0112	2.4	
300	6.30	5.30	0.841	0.0160	2.6	
300	6.30	5.32	0.845	0.0152	2.5	
300	6.30	5.30	0.841	0.0160	2.6	
360	6.30	5.26	0.835	0.0180	2.5	
360	6.30	5.26	0.835	0.0180	2.5	
360	6.30	5.26	0.835	0.0180	2.5	

3. 讨论 把 pH 对表观扩散系数作图, 得一曲线, 如图 3 所示。

图3 $D_T \sim \text{pH}$ 的关系曲线

取曲线上的点, 求得各种溶液校正后的扩散系数, 列入表14。

表14

不同 pH 溶液的表观扩散系数

pH	0.9	1.1	1.4	1.7
D_T	3.0	2.74	2.48	2.40

然后根据测得的硫酸铀酰各级络合生成常数, 算出各种质点在溶液中的百分率 m :

$$m(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_i) = \frac{\beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i}{1 + \sum \beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i}$$

计算结果列入表15中。

表15

各种铀酰络合质点在溶液中所占百分比

pH	0.9	1.1	1.4	1.7
$[\text{SO}_4^{2-}]$	0.0576M	0.0688M	0.0811M	0.0896M
$m(\text{UO}_2^{2+})$	0.065	0.048	0.035	0.029
$m(\text{UO}_2\text{SO}_4)$	0.381	0.337	0.291	0.264
$m(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-})$	0.367	0.384	0.393	0.395
$m(\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-})$	0.187	0.231	0.281	0.312

令 D_0 、 D_1 、 D_2 、 D_3 分别代表 UO_2^{2+} 、 UO_2SO_4 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 、 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 的扩散系数, 按式(1)得下面的联立方程式:

$$0.065D_0 + 0.381D_1 + 0.367D_2 + 0.187D_3 = 3.0,$$

$$0.048D_0 + 0.337D_1 + 0.384D_2 + 0.231D_3 = 2.74,$$

$$0.035D_0 + 0.291D_1 + 0.393D_2 + 0.281D_3 = 2.48,$$

$$0.029D_0 + 0.264D_1 + 0.395D_2 + 0.312D_3 = 2.40.$$

解得: $D_0 = 5.0 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒; $D_1 = 5.0 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒; $D_2 = 2.0 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒; $D_3 \approx 0.2 \times 10^{-6}$ 厘米²/秒。其中求得的 D_0 值和在 $0.3N$ HClO_4 溶液中 UO_2^{2+} 离子的实测扩散系数相同(见表9)。

从结果可见, UO_2^{2+} 和 UO_2SO_4 的扩散占了优势, 载四个负电荷的 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 比 UO_2^{2+} 或 UO_2SO_4 慢25倍, 比 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 慢10倍。试比较 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 在树脂相中的内扩散系数分别为 $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ 厘米²/秒和 $(2.9 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ 厘米²/秒^[10], 可以看到在不同的介质中, 两种负性质点扩散系数的比值是接近的。同时也可以看到, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ 和 $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ 在树脂中的扩散比在溶液中要慢一个数量级。

参 考 文 献

- [1] R. M. Goseph et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5696 (1953).
- [2] И. Е. Старик, *Радиохимия* **6**, 468 (1964).
- [3] F. Kepak et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1741 (1971).
- [4] 陶祖貽等, 排代法的离子交换动力学及平衡研究(待发表).
- [5] J. J. Lingane, *Ind. Eng. Chem. Anal. edit.*, **15**, 589 (1943).
- [6] W. Nernst, *Z. Physik. Chem.*, **2**, 613 (1888).
- [7] J. S. Anderson et al., *J. Chem. S.*, **S**, 381 (1949).
- [8] 邱陵等, *原子能*, **5**, 419 (1965).
- [9] 冯建兴等, *原子能*, **4**, 329 (1965).
- [10] 冯建兴等, *原子能*, **6**, 516 (1965).

PROBLEMS INVOLVED IN THE DIFFUSION OF COMPLEXED METAL IONS

I. DIFFUSION IN SOLUTION (Co^{2+} -EDTA and UO_2^{2+} - H_2SO_4 SYSTEM)

QIU LING CAO RU-SHENG LU DE-PING LIU JIAN-YING

(Lanzhou University)

ABSTRACT

An equation used to characterize the diffusion rate of complexed metal ion is being proposed as follows:

$$D_T C_T = \sum C_i D_i,$$

where C_i is concentration of each species, including simple metal ion and step-wise formed complex ions; D_i is diffusion coefficient of each species; D_T is apparent diffusion coefficient; $C_T = \sum C_i$.

The diffusion coefficients of Co^{2+} and CoY^{2-} were determined at 25°C and $\mu=0.10$, to be $D_{\text{Co}^{2+}}=(7.1\pm0.2)\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{CoY}^{2-}}=(5.4\pm0.1)\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$. When Co^{2+} is present in equilibrium with CoY^{2-} in solution, it has been demonstrated that the apparent diffusion coefficient of species containing cobalt obeys the above mentioned equation. Then, apparent diffusion coefficients of species containing UO_2^{2+} in UO_2^{2+} - H_2SO_4 system were determined, and the diffusion coefficients of UO_2^{2+} , UO_2SO_4 , $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$ were calculated according to the proposed equation. The calculated value of $D_{\text{UO}_2^{2+}}=5.0\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ agrees very well with its determined value.

下 期 内 容 预 告

1980年第2卷第1期将刊登下述核化学报告:

1. 热中子和裂变谱中子诱发 ^{235}U 裂变时几个核素累计产额的绝对测量(原子能所裂变产额组)。
2. 14.7MeV 中子引起 ^{238}U 裂变的电荷分布(李文新等)。