

А. Е. ПОЛЕСИЦКИЙ

О МЕХАНИЗМЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕЖДУ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗОЙ*(Представлено академиком В. И. Вернадским 20 V 1938)*

Равновесное распределение малых количеств ионов между жидкой и твердой изоморфной фазой, выражаемое законом Бертло-Нернста, может быть достигнуто разными методами (1). Однако, если достижение равновесия легко представить в случае многократной перекристаллизации, когда каждый элементарный слой кристалла много раз приходит в соприкосновение с раствором, то механизм достижения равновесия при кристаллизации из пересыщенных растворов, как быстрой при сильном перемешивании, так и медленной без перемешивания, не столь ясен. В этих случаях каждый элементарный слой кристаллов растет из раствора с другой концентрацией распределяющегося вещества, и казалось, должно получаться неравновесное распределение по логарифмическому закону(2).

Достижение равновесия в этих случаях было объяснено гипотезой, согласно которой первая стадия кристаллизации состоит в образовании во всем объеме раствора громадного числа субмикроскопических зародышей, захватывающих все полагающееся им количество распределяющегося вещества. Субкристаллики затем срастаются, образуя видимые кристаллы (1,3).

При медленной кристаллизации субкристаллики успевают многократно перекристаллизоваться, распределение микрокомпонента становится равномерным, и видимые кристаллы образуются срастанием уже однородных субкристалликов, что и приводит к равновесному распределению.

При быстрой кристаллизации и сильном перемешивании перекристаллизация сильно ускоряется перемешиванием, которое, кроме того, мгновенно выравнивает концентрацию в жидкой фазе, в результате чего срастаются уже однородные субкристаллики, что снова дает равновесное распределение.

Для проверки этой гипотезы я поставил следующие опыты: к одинаковым объемам (25 см³) насыщенного при 0° раствора Pb(NO₃)₂ прибавлялось одинаковое количество (1.2 г) измельченного Pb(NO₃)₂, которое растворялось нагреванием пробирки в теплой воде. Затем пробирка помещалась в термостат при 0°, и растворенная соль выкристаллизовывалась сильным перемешиванием в течение 5—6 час. Вследствие склонности Pb(NO₃)₂ к пересыщению кристаллизация начиналась только через 20—30 мин. после начала перемешивания. Через некоторое время после начала перемешивания, в различных опытах разное, прибавлялся 1 см³ насыщенного при 0° раствора Pb(NO₃)₂, содержащего Ra. Эта прибавка производилась иногда до начала кристаллизации, иногда после. Основная масса кристаллов выпадала в течение 1—2 мин. Результаты распре-

деле R_a приведены в табл. 1 и на фиг. 1, из которых видно, что прибавление R_a даже через 4 мин. после начала кристаллизации уже исключает возможность его попадания в кристаллы в равновесном количестве, что, очевидно, сводит к минимуму значение перекристаллизации видимых кристаллов в течение опыта. С другой стороны, прибавление за 1 мин. до начала кристаллизации еще дает равновесное распределение. Такой результат говорит в пользу быстрой перекристаллизации субкристалликов при сильном перемешивании.

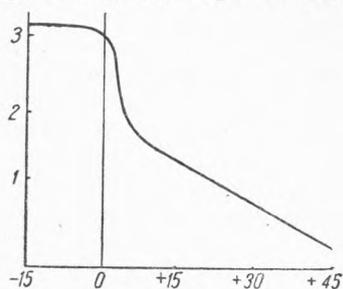
Таблица 1

Время, прошедшее от начала кристаллизации до прибавления R_a	D
— 15 мин.	3.10
— 11 »	3.12
— 4 »	3.10
— 1 »	3.05
+ 4 »	1.68
+ 15 »	1.33
+ 45 »	0.22

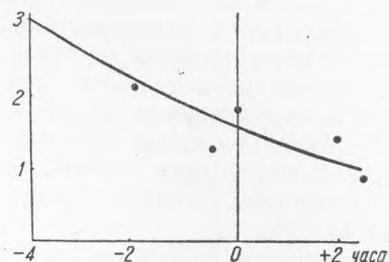
Таблица 2

Время, прошедшее от начала кристаллизации до прибавления R_a	D
— 4 часа	2.84
— 2 »	2.12
— 0.5 »	1.10
0 »	1.74
+ 2 »	1.34
+ 2.3 »	1.05

Такие же опыты были поставлены без всякого перемешивания, когда все процессы протекают во много раз медленнее. В этих опытах появление первых видимых кристалликов происходило только через 3 часа после



Фиг. 1.



Фиг. 2.

начала опыта. Через 5 час. количество выделившихся кристаллов составляет небольшую часть всего пересыщения. Полное снятие всего пересыщения продолжалось до 30 час. Результаты приведены в табл. 2 и на фиг. 2. Теперь прибавление R_a за 2 часа до появления первых видимых кристаллов дает уже неравновесное распределение. R_a уже не успевает попасть в кристаллы в равновесном количестве, так как скорость перекристаллизации субкристалликов без перемешивания слишком мала.

Все эти опыты говорят в пользу гипотезы установления равновесия во время перекристаллизации субкристалликов до появления видимых кристаллов.

Химическая лаборатория.
Радиовый институт.
Ленинград.

Поступило
26 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Chlopin, Ber., **64**, 2653 (1931). ² Käding, Mumbrauer a. Rhiel, ZS. phys. Chem. (A), **161**, 382 (1932). ³ Polessitsky, Ratner, Tolmatscheff, ZS. phys. Chem. (A), **165**, 472 (1933).