

А. Е. ПОЛЕСИЦКИЙ

**ИСТИННОЕ РАВНОВЕСИЕ ПРИ РАСПРЕДЕЛЕНИИ МЕЖДУ
ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗОЙ**

(Представлено академиком В. И. Вернадским 20 V 1938)

Ряд исследований показал, что при кристаллизации соли из пересыщенного раствора, содержащего следы радиоэлемента, способного входить в кристаллы изоморфно, радиоэлемент распределяется между твердой и жидкой фазой по закону Бертло-Нернста $\frac{c_1}{c_2} = K$ (1). К тому же результату приводит перекристаллизация макрокомпонента в насыщенном смешанном растворе и перекристаллизация смешанных кристаллов в растворе макрокомпонента (2).

С другой стороны, при медленном выпаривании смешанного раствора при постоянной температуре радиоэлемент распределяется между твердой и жидкой фазой по логарифмическому закону Дёрнера и Госкинса $\ln \frac{c}{c_0} = \lambda \ln \frac{a}{a_0}$ (3). Отсюда ряд авторов сделал вывод, что истинное равновесие при распределении выражается логарифмическим законом, тогда как наблюдаемое нами распределение по Бертло-Нернсту является результатом недостижения равновесия и только формально совпадает с термодинамическим законом (4). Распределение по Бертло-Нернсту получается длительной перекристаллизацией с двух противоположных сторон, что является нормальным физико-химическим доказательством равновесия.

Что же касается распределения по логарифмическому закону, наблюдаемому при медленном выпаривании, то очевидно, что при обогащении микрокомпонента в кристаллах ($D > 1$) количество микрокомпонента в растворе падает быстрее, чем объем раствора, в результате чего последующие слои кристаллов выделяются из все более бедного микрокомпонентом раствора. Так как к каждому элементарному слою применим закон Бертло-Нернста, концентрация микрокомпонента будет падать от центра кристалла к периферии. Если микрокомпонент обедняется в кристаллах ($D < 1$), картина получается обратная, и концентрация микрокомпонента будет возрастать от центра к периферии кристалла.

Из закона Бертло-Нернста для каждого элементарного слоя $\left(\frac{dc}{da} = \lambda \frac{c}{a}\right)$ легко простым интегрированием получить для всего кристалла логарифмический закон распределения:

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \lambda \int_{a_0}^a \frac{da}{a}; \quad \ln \frac{c}{c_0} = \lambda \ln \frac{a}{a_0}.$$

Однако, такое распределение не является равновесным, так как концентрация микрокомпонента в различных слоях кристалла неодинакова и в равновесии с раствором находится только наружный слой кристалла. Выравнивания концентрации микрокомпонента внутри кристалла и установления равновесия всего кристалла с раствором не происходит из-за

отсутствия диффузии в твердой фазе при обычных температурах. В результате получается «замороженное», ложное равновесие, ничего общего с термодинамическим распределением не имеющее. Отсутствие диффузии в твердой фазе, однако, может быть заменено длительной перекристаллизацией. Если произвести частичное выпаривание смешанного раствора для образования «замороженных» неравновесных кристаллов, а затем подвергнуть их длительной перекристаллизации в том же растворе, то концентрация микрокомпонента внутри кристалла должна выравниваться, а между кристаллом и раствором установится истинное равновесие. При этом «среднее» значение коэффициента D , вычисленное для первоначальных «замороженных» кристаллов, должно снизиться в случае $D > 1$ и подняться при $D < 1$ до значения истинного коэффициента распределения.

Такие опыты были мной проделаны для системы $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ra}$ ($D=2.1$) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}$ ($D=0.68$). Результаты приведены в таблицах и на кривых фигуры, из которых видно, что первоначальное неравновесное значение D по мере перекристаллизации приближается к истинному.

Таблица 1
Перекристаллизация «замороженных» кристаллов $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Ra}$ в насыщенном растворе $\text{BaCl}_2 - \text{Ra}$ при 100°

Объем жидкой фазы, см ³	Объем твердой фазы, см ³	Время перекристаллизации в днях	D
100	7.45	0	2.72
100	7.45	4	2.44
100	7.45	8	2.09
100	7.45	12	2.15

Таблица 2
Перекристаллизация «замороженных» кристаллов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}$ в насыщенном растворе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 - \text{Ra}$ при 100°

Объем жидкой фазы, см ³	Объем твердой фазы, см ³	Время перекристаллизации в днях	D
100	8.75	0	0.59
100	8.75	3	0.63
100	8.75	6	0.67
100	8.75	12	0.68

Из этих данных совершенно очевидно, что распределение по Берглю-Нернсту отвечает истинному равновесию, тогда как распределение по логарифмическому закону дает неравновесные системы, постепенно при перекристаллизации переходящие в равновесные. Обратное допущение заставило бы считать, что в приведенных опытах равновесное состояние переходит в неравновесное, что совершенно невозможно.

Химическая лаборатория.
Радиовый институт.

Поступило
26 V 1938.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Chlopin u. Polessitsky, ZS. anorg. Chem., **170**, 310 (1928). ² Chlopin, Ber., **64**, 2653 (1931). ³ Doerner a. Hoskins, J. Amer. Chem. Soc., **47**, 662 (1925); Rhiel a. Kädling, ZS. phys. Chem. (A), **149**, 180 (1930). ⁴ Mumbrauer, ZS. phys. Chem. (A), **156**, 113 (1931); Kädling, Mumbrauer, Rhiel, ZS. phys. Chem. (A), **161**, 362 (1933).