

В. Р. КЛОКМАН и академик В. Г. ХЛОПИН

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИЯ МЕЖДУ РАСПЛАВОМ И КРИСТАЛЛАМИ НЕИЗОМОРФНОЙ СОЛИ

В предыдущей работе авторами (1) было показано, что распределение радия между расплавом и кристаллами изоморфных солей происходит по тому же самому закону распределения Бергто—Нернста, который справедлив для случая распределения радиоэлементов между раствором и кристаллами изоморфных солей, как это было доказано работами одного из нас с сотрудниками (2).

Применимость закона Бергто—Нернста доказывается постоянством коэффициента кристаллизации D , который показывает, во сколько раз выделившиеся кристаллы изоморфной соли богаче или беднее радиоэлементом, чем соль, оставшаяся в расплаве (или в растворе):

$$D = \frac{x(100-y)}{y(100-x)}$$

где x — процент радиоэлемента, перешедшего в кристаллы; $100 - x$ — процент радиоэлемента, оставшегося в расплаве (или в растворе); y — процент изоморфной соли, перешедшей в кристаллы; $100 - y$ — процент изоморфной соли, оставшейся в расплаве (или в растворе).

При изучении процесса соосаждения радиоэлементов с осадками посторонних веществ из растворов было установлено, что, кроме сокристаллизации с образованием истинных или аномальных смешанных кристаллов и процесса адсорбции, существует еще один тип соосаждения — соосаждение с образованием внутренне-адсорбционных систем (3). Этот тип соосаждения, с одной стороны, похож на процесс истинной сокристаллизации. Соосаждение происходит даже в случае медленной кристаллизации хорошо образованных кристаллов, распределение радиоэлемента происходит по всему объему твердой фазы и коэффициент распределения остается величиной более или менее постоянной для данной пары солей. С другой стороны, это явление имеет много общего с процессом адсорбции. Радиogramмы показали, что распределение радиоэлемента происходит внутри кристалла только по определенным адсорбирующим плоскостям и коэффициент кристаллизации D сильно зависит от присутствия в растворе легко адсорбируемых посторонних ионов. Последнее хорошо видно из таблицы, приведенной О. Ханом в его книге „Прикладная радиохимия“ (табл. 1).

Для дальнейшего изучения закономерностей захвата радиоэлемента при кристаллизации солей из расплава интересно было посмотреть, имеется ли и в этом случае соосаждение радиоэлемента с кристаллами неизоморфной соли с образованием внутренне-адсорбционных систем.

Если это явление имеет место, то коэффициент распределения радия между расплавом и кристаллами неизоморфной соли должен иметь какое-то определенное значение, которое, однако, будет

Таблица 1

Коэффициент распределения тория X и тория В в сульфате калия при возрастающих количествах прибавленной соли висмута в 0,1 N H₂SO₄ при 20°

Вещество	Количество прибавленного висмута в мг	<i>D</i>	Вещество	Количество прибавленного висмута в мг	<i>D</i>
Торий X	0	24,4	Торий В	0	13,7
	0	30,8		0	12,8
	0,001	17,1		0,001	9,0
	0,001	21,8		0,001	9,4
	1	2,1		1	0,2
	1	1,7	1	0,2	

уменьшаться при введении в расплав возрастающего количества многовалентного иона.

Мы изучали распределение радия в системе K₂SO₄ — Ra (SO₄)₂ — KNO₃. Радий распределялся между расплавом и кристаллами неизоморфного с ним сернокислого калия. Для определения влияния многовалентного иона на коэффициент распределения добавлялось некоторое количество жженных алюмо-калиевых квасцов.

Экспериментальная часть

Для опытов мы брали химически чистые сернокислый калий и азотнокислый калий. Жженные квасцы получались постепенным нагреванием обычных квасцов до температуры ниже температуры красного каления. Рыхлая пористая масса жженных квасцов растиралась в ступке и производился анализ на содержание алюминия. Квасцы содержали 12% алюминия. Для введения радия несколько капель активного раствора его прибавлялись прямо в тигель, где уже были взвешены измельченные соли около 0,5 г K₂SO₄ и 7 г KNO₃. Содержание радия в исходном расплаве было от 5,26 · 10⁻⁸ до 9,0 · 10⁻⁶ г Ra на 1 г K₂SO₄. При проведении опытов мы пользовались методикой, описанной нами в работе (1).

Прежде всего была снята кривая плавкости двойной системы K₂SO₄ — KNO₃. Полученная нами эвтектика этой системы имела температуру плавления, равную 324°, и состав, равный 2,7 мол. %.

Амадори (4) для эвтектики этой системы дает температуру плавления, равную 332°, и состав, отвечающий 3 мол. %. По кривой плавкости системы рассчитывалось количество выделившейся твердой фазы (K₂SO₄) и состав начального и конечного расплава.

Тигель с соответствующей навеской измельченных солей с несколькими каплями активного раствора радия с добавкой или без добавки жженных квасцов, в зависимости от условий опыта, помещался в электрическую тигельную печь, и опыт проводился ранее описанным способом.

Процент перешедшего в твердую фазу радия для большей точности расчета коэффициента кристаллизации *D* определялся двумя способами: по разности активности начального и конечного расплава после выделения твердой фазы и по активности выделившихся кристаллов.

Во втором случае опыт производился следующим образом.

Сперва, как обычно, бралась проба исходного расплава для определения активности начального расплава. Затем, после выделения твердой фазы, при взятии пробы конечного расплава по возможности отсасывался пипеткой весь расплав. В тигле оставались кристаллы сульфата калия с небольшим количеством расплава. После охлажде-

ния тигель взвешивался. Остаток в тигле растворялся в 1 *N* HNO₃ (для предотвращения адсорбции радия) и затем переводился в барботер, и определялась его активность, как и в случае определения активности начального и конечного расплава.

Зная вес остатка и количество выделившейся твердой фазы, которое рассчитывается по диаграмме плавкости, можно определить количество оставшегося расплава. А зная активность всего остатка и активность конечного расплава, можно определить активность твердой фазы, т. е. количество радия, перешедшего из расплава в кристаллы сульфата калия.

Результаты опытов

Первая серия опытов для установления самого факта захвата радия кристаллами неизоморфной соли производилась без добавки квасцов. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	% выкристаллиз. K ₂ SO ₄	% Ra, выделивш. с тверд. фазой	<i>D</i>
1	48,5	5,96	0,067
2	50,0	6,69	0,072
3	50,0	4,23	0,044
4	50,0	6,8	0,073
5	49,2	5,83	0,064
6	50,0	6,56	0,070
Средн.			0,065

Как видно из табл. 2, коэффициент кристаллизации *D* с достаточной степенью точности остается величиной постоянной.

Вторая серия опытов для определения влияния присутствующих в расплаве многовалентных легко адсорбирующихся ионов на коэффициент кристаллизации *D* производилась с добавкой различного количества жженных квасцов. Результаты опытов даны в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	% выкристаллиз. K ₂ SO ₄	% Ra, перешедш. в твердую фазу	Квасцы в мг	Al в мг	<i>D</i>
1	48,5	5,96	—	—	0,067
2	50,0	5,77	0,8	0,09	0,061
3	50,0	3,68	1,2	0,14	0,038
4	52,1	2,25	1,4	0,17	0,021
5	50,0	1,04	1,5	0,18	0,010
6	52,9	0,00	2,5	0,30	0
7	48,2	0,00	9,5	1,10	0

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что коэффициент кристаллизации *D* резко уменьшается в присутствии небольших количеств иона алюминия в расплаве. Алюминий в количестве 0,09 мг еще не оказывает заметного действия на коэффициент распределения *D*, а 0,3 мг алюминия уже полностью препятствуют переходу радия в кристаллы сульфата калия, т. е. мы наблюдаем явление, аналогичное тому, которое происходит при кристаллизации неизоморфных кристаллов из растворов в присутствии радия.

Так как коэффициент кристаллизации D оказался очень небольшим, то для проверки были произведены еще две серии опытов, в которых коэффициент кристаллизации рассчитывался двумя способами: по разности активностей начального и конечного расплава и по анализу активности твердой фазы. Результаты опытов помещены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

№ опыта	% выкристаллиз. K_2SO_4	% Ra, перешедш. в тверд. фазу		D_1	D_2
		1-й способ	2-й способ		
1	50,0	5,25	5,24	0,055	0,055
2	49,3	7,07	5,0	0,075	0,053
3	48,8	6,32	5,71	0,70	0,064
			Средн.	0,067	0,057

Таблица 5

№ опыта	% выкристаллиз. K_2SO_4	% Ra, перешедш. в тверд. фазу		Квасцы в мг	Al в мг	D_1	D_2
		1-й способ	2-й способ				
1	50,0	0	0,98	2,5	0,3	0,000	0,001
2	50,0	0	1,50	2,5	0,3	0,000	0,015
3	50,0	5,83	6,03	1,0	0,12	0,062	0,064

Из табл. 4 и 5 видно, что коэффициент кристаллизации D имеет практически одно и то же значение, независимо от способа определения процента радия, перешедшего в твердую фазу.

Выводы

1. При выделении из расплава в присутствии радия кристаллов неизоморфного сульфата калия происходит закономерный захват радия твердой фазой.

2. Распределение радия между жидкой и твердой фазами подчиняется закону, аналогичному закону Бертелло—Нернста, коэффициент кристаллизации D имеет постоянное значение 0,063.

3. Присутствие в расплаве небольших количеств многовалентного иона алюминия сильно уменьшает коэффициент кристаллизации D . В присутствии уже 0,3 мг алюминия захвата радия кристаллами сульфата калия не происходит.

4. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при распределении радия между расплавом и кристаллами неизоморфной соли в некоторых случаях происходит образование внутренне-адсорбционных систем, т. е. соосаждение происходит по тому же типу, как и в случае кристаллизации неизоморфной соли из раствора.

Поступило
27 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Хлопин и В. Р. Клокман, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1949).
² В. Г. Хлопин, Тр. Радиового ин-та, 4, 34 (1938). ³ О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947, стр. 120. ⁴ A m a d o g i, Техническая энциклопедия, 6, стр. 178.