

Академик В. Г. ХЛОПИН и М. С. МЕРКУЛОВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИЯ МЕЖДУ КРИСТАЛЛАМИ
ФТОРИСТОГО ЛАНТАНА И ИХ НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ
В 3% АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 100° С

Изученная нами ранее (1) система — изотопы тория и фтористый лантан, хотя и подобна системе фтористый итрий и фтористый кальций, но все же несколько отличается от последней, так как валентности катионов в обеих системах не одинаковые. Представляло интерес изучить или непосредственно систему $YF_3 - CaF_2$ или систему, ничем от нее не отличающуюся.

В экспериментальном отношении исследование системы $YF_3 - CaF_2$ пока наталкивается на большие трудности, поэтому мы избрали во всем подобную ей систему $LaF_3 - RaF_2$, исследование которой значительно проще.

Для изучения распределения радия между кристаллами и раствором LaF_3 в 3% HNO_3 суспензии LaF_3 готовились так же, как это было описано нами в нашей работе (1); то же самое относится и к методике постановки опытов. Определение радия во всех случаях производилось по эманационному методу на установке, разработанной в Радиовом институте АН СССР Е. С. Щепотьевой (2), и точность этих определений оценивается нами в $\pm 1\%$.

Титр неактивной суспензии, применявшейся в настоящей работе, равнялся 1,3 мг La в 1 мл суспензии; титр активной суспензии равнялся 1,1 мг La в 1 мл суспензии. Содержание лантана в насыщенных растворах как в неактивном, так и в активном было одинаковым и равнялось 0,94 мг La в 1 мг раствора.

Для изучения распределения радия мы пользовались добавлением к исходному раствору LaF_3 в 3% HNO_3 1—2 капель титрованного раствора соли радия. Для приготовления титрованного раствора соли радия мы воспользовались высокопроцентным препаратом радия, подмесь соли бария в котором не превышала 25%.

Так как радий не имеет более устойчивых изотопов, то для изучения изменения в широких пределах концентрации распределяющегося веще-

Таблица 1
Достижение равновесия при распределении Ra между кристаллами LaF_3 и его насыщенным раствором в 3% HNO_3 при $t = 100^\circ C$

Время перекристаллизации в часах	$K_{\phi}(L)$ актив. раств. + неактив. суспензия	$K_{\phi}(L)$ неактив. раств. + актив. суспензия
1	4,6	51,0
4	7,8	41,3
8	10,0	30,4
24	15,6	22,7
48	17,4	19,4
72	18,4	18,0
120	18,2	18,6

ства мы пользовались добавкой к радио все возрастающих количества ближайшего его химического аналога, всегда с ним истинно изоморфного бария. Допустимость и возможность такой замены радия барием для наших целей была нами показана еще в 1940 г. (3) при исследовании обратной системы метиленовая синь + $Ra(NO_3)_2$.

Как и всегда, мы прежде всего исследовали скорость достижения равновесия в отношении радия в системе $LaF_3 - RaF_2$. Полученные нами при этом данные приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что равновесие между LaF_3 и раствором в отношении радия устанавливается практически уже начиная с 48 час., а начиная с 8 час. перекристаллизации можно уже приближенно вычислять значение $K_{\phi}(D)$, как среднее из данных распределения столбцов 2-го и 3-го табл. 1.

Табл. 1 позволила нам при постановке всех дальнейших опытов выработать время перекристаллизации, которое обеспечило бы с гарантией достижение равновесия. Однако мы тем не менее проверили на опыте, насколько хорошо совпадают между собой значения $K_{\phi}(D)$, полученные при избранном нами времени, если подходить к ним с двух противоположных сторон. Для примера мы приводим некоторые данные (см. табл. 2 и 3).

Таблица 2

Распределение Ra между активным насыщенным раствором LaF_3 в 3% HNO_3 и неактивными кристаллами LaF_3 при $t = 100^\circ C$ (суммарное содержание Ra + Ba 3 мг в 30 мл раствора)

% La в твердой фазе	% Ra в твердой фазе	Коэффициент		
		обогащения u/x	обеднения $(100-u)/(100-x)$	распределения $K_{\phi}(D)$
9,31	65,24	7,01	0,38	18,2
18,37	79,96	4,35	0,25	17,4
27,56	86,30	3,13	0,19	16,5
27,56	87,80	3,18	0,17	18,7
32,13	89,96	2,80	0,15	18,7
			Среднее	18,1

Таблица 3

Распределение Ra между неактивным насыщенным раствором LaF_3 в 3% HNO_3 и активными кристаллами LaF_3 при $t = 100^\circ C$ (суммарное содержание Ra + Ba 3 мг в 30 мл раствора)

% La в твердой фазе	% Ra в твердой фазе	Коэффициент		
		обогащения	обеднения	распределения $K_{\phi}(D)$
7,80	60,0	7,7	0,43	17,8
15,63	78,19	5,0	0,26	19,2
23,45	83,96	3,63	0,20	18,1
35,00	91,02	2,60	0,14	18,6
			Среднее	18,4

Данные табл. 2 и 3 убедительно показывают, что избранное нами время перекристаллизации (60 час.) вполне обеспечивает достижение равновесия в отношении радия между твердой кристаллической фазой и раствором, и среднее значение для $K_{\phi}(D)$, получаемое при достиже-

нии равновесия с двух противоположных сторон, совпадает в пределах ошибки опытов между собой.

Для выяснения вопроса о том, происходит ли распределение радия между кристаллами LaF_3 и раствором строго по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями или нет, мы изучили влияние изменения концентрации распределяющегося вещества в широких пределах на константу распределения $K_{\phi}(D)$. Полученные нами при этом данные сведены в табл. 4.

Таблица 4

Зависимость среднего коэффициента распределения $K_{\phi}(D)$ между кристаллами LaF_3 и его раствором в 3% HNO_3 для радия от общей концентрации ионов $\text{Ra}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$ в растворе при $t = 100^\circ \text{C}$

Общая концентрация		Значение $K_{\phi}(D)$
ионов $\text{Ra}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$	молекул $\text{RaF}_3 + \text{BaF}_3$ в мм	
$7 \cdot 10^{-1}$	$5,6 \cdot 10^{-1}$	18,2
$2,3 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	13,1
$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	5,2
$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,01
$2,3 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	0,25
$< 1,6 \cdot 10^{-8}$	$< 9,9 \cdot 10^{-9}$	0,07

Данные табл. 4 наглядно показывают, что значение коэффициента распределения радия $K_{\phi}(D)$ зависит от концентрации распределяющегося вещества, быстро уменьшаясь при уменьшении концентрации последнего. При этом значение $K_{\phi}(D)$ явно стремится к нулю.

Таким образом, теперь мы имеем право утверждать, что изоморфизм III рода, так же как и изоморфизм II рода, принципиально отличается от изоморфизма I рода по классификации В. Гольдшмидта тем, что при образовании смешанных кристаллов веществами, изоморфными между собой по III и II роду, наблюдается нижняя граница смешиваемости, никогда не наблюдаемая при изоморфизме I рода, и, следовательно, при образовании этих смешанных кристаллов происходит замещение целыми элементарными ячейками кристаллической решетки обоих компонентов, а не ион за ион, атом за атом или молекула за молекулу, как это происходит в случае изоморфизма I рода.

Радиевый институт
Академии наук СССР

Поступило
27 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, ДАН, 65, 861 (1949). ² Е. С. Щепотьева, ДАН, 42, 189 (1944). ³ В. Г. Хлопин и М. А. Толстая, ЖФХ, 14, 941 (1940).