Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. МЕРКУЛОВА и Т. С. ШЕВЕЛКИНА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СВИНЦА МЕЖДУ РАСТВОРОМ И КРИСТАЛЛАМИ ХРОМОВОКИСЛОГО КАЛИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 III 1955)

При распределении изотопов свинца между кристаллами и раствором, а также между кристаллами и расплавом сернокислого калия происходит образование внутренне-адсорбционных систем (1). Этот тип соосаждения характеризуется тем, что распределение микрокомпонента между жидкой и твердой фазами подчиняется закону, аналогичному закону Хлопина, установленному для случая распределения радиоэлементов между раствором и кристаллами изоморфных солей. Процесс распределения может быть выражен при помощи коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$, который показывает, во сколько раз выделившиеся кристаллы богаче микрокомпонентом, чем соль, оставшаяся в растворе. Коэффициент кристаллизации имеет постоянное значение и не зависит от количества твердой фазы в осадке. Но, с другой стороны $K_ф(D)$ сильно уменьшается при прибавлении к раствору легко адсорбирующихся многовалентных ионов.

Представляло интерес проверить полученные закономерности на другой, аналогичной системе и изучить влияние концентрации распределяющегося вещества на величину коэффициента кристаллизации. Была выбрана система K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O, так как хромовокислый калий в кристаллографическом отношении весьма близок к сульфату калия.

Исходный хромовокислый калий был тщательно очищен путем многократной перекристаллизации. Изотоп свинца ThB собирался на золотой пластинке в эманаторе. С пластинки ThB смывался небольшим количеством горячей азотной кислоты (1 : 1), раствор кислоты выпаривался досуха, после чего прибавлялось несколько миллилитров дестиллированной воды и производилось повторное выпаривание. Полученный таким образом изотоп свинца ThB переводился в насыщенный раствор хромовокислого калия. Опыты по изучению распределения ThB между кристаллами и раствором хромовокислого калия проводились следующим образом.

В пробирки, снабженные обратным холодильником, отвешивалось некоторое количество хромата калия с таким расчетом, чтобы определенный процент соли был в осадке, и добавлялось 20 мл насыщенного при 25° раствора хромовокислого калия, содержащего ThB. Путем повышения температуры осадок хромата калия переводился в раствор, и сосуд с пересыщенным раствором помещался в термостат, где раствор энергично перемешивался при 25° в течение 5—6 час. до полного снятия пересыщения. По окончании опыта осадку давали отстояться, и отбирались пробы раствора для анализа его на содержание микро- и макрокомпонентов.

При изучении распределения ThB между кристаллами и раствором хромата калия при 100° бралось 20 мл насыщенного раствора, содержащего или не содержащего ThB; к нему прибавлялись, соответственно, неактивные или активные кристаллы хромовокислого калия. Перекристал-

лизация осадка велась в колбочках с обратными холодильниками при температуре кипения раствора, при этом раствор с осадком хорошо перемешивался и в конце опыта избыток твердой фазы осаждался на дно. Содержание хромата калия в растворе находилось иодометрическим методом. Определение ThB производилось по β-лучам на счетчике Гейгера — Мюллера. Точность определения ThB составляла ±3%.

Таблица 1

Установление равновесия при распределении ThB между кристаллами K_2CrO_4 и его насыщенным раствором при 100°

Время перекристаллизации в мин.	$K_ф(D)$	
	первоначально ThB в растворе	первоначально ThB в кристаллах
2	2,2	18,2
3	3,1	12,6
5	5,4	7,8
10	6,0	6,1
20	6,5	6,4
40	6,4	6,2
120	6,8	6,2
300	6,6	

Прежде всего была исследована скорость достижения равновесия в отношении ThB в системе K_2CrO_4—$PbCrO_4$ — H_2O. При получении кривой установления равновесия процент твердой фазы во всех опытах был равен 8,7%. Время перекристаллизации менялось от 2 мин. до 5 час. Результаты опытов приведены в табл. 1. Данные табл. 1 показывают, что равновесие устанавливается в течение 10 мин., что указывает на адсорбционный характер распределения.

Изучение распределения изотопа свинца ThB между кристаллами и раствором хромовокислого калия в зависимости от количества выделившейся в осадок твердой фазы при 25 и 100° показало, что $K_ф(D)$ с достаточной степенью точности остается постоянным (табл. 2).

Таблица 2

Распределение изотопа свинца ThB между кристаллами и раствором хромовокислого калия

Т-ра в °С	K_2CrO_4 в осадке в %	ThB в осадке в %	$K_ф(D)$
25	3,90	33,64	12,5
	6,61	49,08	13,8
	9,11	54,10	11,9
	12,34	66,25	14,1
	15,53	70,00	12,9
	19,15	75,04	12,8
		Средн.	13,0
100	6,55	33,16	7,1
	10,46	42,75	6,5
	14,09	50,00	6,1
	17,42	61,98	7,7
	20,40	63,88	6,9
		Средн.	6,9

Для определения влияния присутствующих в растворе многовалентных ионов на величину $K_ф(D)$ к раствору хромовокислого калия добавлялось определенное количество алюминия в виде азотнокислой соли. Опыты проводились в тех же условиях, в которых изучалось распределение ThB между кристаллами и раствором хромовокислого калия в отсутствие алюминия. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Мы видим, что присутствие иона алюминия уже в количестве 0,001 мг снижает значение коэффициента распределения; содержание алюминия, равное 0,4 мг, полностью препятствует переходу ThB в кристаллы хромовокислого калия.

При изучении зависимости $K_ф(D)$ в системе K_2CrO_4 — $PbCrO_4$ — H_2O от концентрации распределяющегося вещества не удается увеличить содержание ионов свинца в растворе в значительной степени. Однако в пределах возможных концентраций свинца в растворе от $7 \cdot 10^{-12}$ до $4 \cdot 10^{-11}$ мМ наблюдается уменьшение величины $K_ф(D)$, как это видно из данных табл. 4.

В опытах О. Хана по изучению соосаждения изотопов свинца и радия с сульфатами калия значения коэффициента распределения колебались между 15 и 30; иногда получались более высокие и более низкие значения ([1]). Если применить к изучению этого типа соосаждения методику, разработанную В. Г. Хлопиным и его учениками ([2]), когда образующиеся кристаллы находятся в истинном равновесии с раствором, то распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами формально подчиняется закону Хлопина. $K_ф$ (D) является постоянной величиной и значение его при данных условиях опыта хорошо воспроизводимо.

Таблица 3

Влияние присутствия ионов алюминия на $K_ф(D)$ между кристаллами и раствором хромовокислого калия при 25°

Al в мг на 20 мл раствора	K_2CrO_4 в осадке в %	ThB в осадке в %	$K_ф(D)$
—	8,6	55,92	13,5
0,001	8,6	51,12	11,3
0,010	8,6	43,36	8,1
0,040	8,6	28,16	4,2
0,100	8,6	24,70	3,4
0,400	8,6	0	0

Это обстоятельство позволяет определить влияние многовалентных ионов на величину коэффициента кристаллизации, а также зависимость его от концентрации распределяющегося вещества. При прибавлении к раствору небольших количеств многовалентного иона алюминия $K_ф(D)$ сильно уменьшается. В присутствии уже 0,4 мг алюминия не происходит захвата свинца кристаллами хромовокислого калия. Уменьшение значения $K_ф(D)$ при увеличении концентрации распределяющегося вещества говорит о том, что число центров адсорбции внутри кристаллической решетки имеет вполне определенное значение и при дальнейшем увеличении концентрации изотопов свинца последний не переходит в твердую фазу. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при соосаждении свинца с кристаллами хромовокислого калия происходит образование внутренне-адсорбционных систем. На адсорбционный характер соосаждения указывает и скорость установления равновесия в отношении распределения ThB между кристаллами и раствором хромата калия, которая равняется 10 мин. Те же закономерности были получены В. Г. Хлопиным и В. Р. Клокман при изучении распределения радия между расплавом и кристаллами неизоморфного с ним сернокислого калия ([1]).

Таблица 4

Зависимость $K_ф(D)$ для ThB в системе $K_2CrO_4 — PbCrO_4 — H_2O$ от общей концентрации изотопов свинца в растворе при 25°

Конц. ионов свинца в растворе, мМ	$K_ф(D)$
$1 \cdot 10^{-12}$	13,8
$7 \cdot 10^{-12}$	10,6
$1 \cdot 10^{-11}$	5,4
$4 \cdot 10^{-11}$	2,2

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 III 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947, стр. 120; В. Р. Клокман, В. Г. Хлопин, ДАН, **65**, 33 (1949). [2] В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Радиохимия, Сборн. работ, 1952, стр. 115; В. Г. Хлопин, Тр. Радиев. инст., **4**, 34 (1938).