Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. МЕРКУЛОВА и С. А. ПОТАПОВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИЯ МЕЖДУ РАСТВОРОМ И КРИСТАЛЛАМИ СЕРНОКИСЛОГО КАЛИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 23 IV 1955)

Для дальнейшего (1) изучения закономерностей захвата радиоэлемента при кристаллизации неизоморфных солей была исследована система $K_2SO_4 - RaSO_4 - H_2O$. Кристаллы сернокислого бария и радия не изоморфны и не изодиморфны с кристаллами безводного сульфата калия, но кристаллическая структура $BaSO_4$ имеет некоторые сходные черты со структурой K_2SO_4.

При исследовании распределения радия к исходному насыщенному раствору сульфата калия мы добавляли 1—2 капли титрованного раствора соли радия. Последний был получен из высокопроцентного препарата радия, примесь соли бария в котором не превышала 25%. Определение радия производилось по эманационному методу с точностью до $\pm 2\%$. При изучении распределения радия между раствором и кристаллами сернокислого калия мы применяли методику, разработанную В. Г. Хлопиным и его учениками (2).

Таблица 1

Установление равновесия при распределении Ra между кристаллами и его насыщенным раствором в 0,33 *н* HNO_3 при 100°

Время перекристаллизации в мин.	$K_\Phi(D)$	
	Ra в растворе	Ra в кристаллах
2	0,8	19,4
3	1,4	14,6
5	2,9	8,4
7	4,2	6,0
10	5,0	4,8
25	5,1	5,2
60	4,7	4,8
120	5,4	4,8

Для выяснения влияния концентрации распределяющегося вещества на величину коэффициента кристаллизации $K_\Phi(D)$ мы пользовались добавкой к радию все возрастающих количеств ближайшего его химического аналога — бария. Допустимость и возможность такой замены радия барием была показана в работе В. Г. Хлопина и М. А. Толстой при изучении системы метиленовая синь + $Ra(NO_3)_2$ (3). Для увеличения растворимости сульфата бария опыты были проведены в 0,33 *н* азотной кислоте.

Как и всегда, мы прежде всего исследовали скорость достижения равновесия в отношении радия в системе $K_2SO_4 - Ra_2SO_4 - H_2O$. Процент твердой фазы во всех опытах был 11,61%. Полученные данные, когда первоначально весь радий находился, соответственно, в растворе и в кристаллах, приведены в табл. 1.

Данные табл. 1 показывают, что равновесие между кристаллами сульфата калия и раствором в отношении радия устанавливается практически через 10 мин., что говорит в пользу образования внутренне-адсорбционных систем. Те же закономерности были найдены и для нейтрального раствора сульфата калия.

Зависимость величины $K_\Phi(D)$ от количества выделившегося в осадок сернокисого калия была изучена как для нейтрального раствора

K_2SO_4, так и для раствора 0,33 *н* HNO_3 при температурах 25 и 100°. Для примера мы приводим некоторые данные (табл. 2).

Как видно из табл. 2, $K_ф(D)$ является в пределах ошибок опыта постоянной величиной и значение его воспроизводимо.

При определении влияния многовалентных ионов на величину $K_ф(D)$ к раствору сернокислого калия добавлялся висмут в виде азотнокислой соли. Опыты проводились с насыщенным раствором сульфата калия в 0,13 *н* HNO_3. Количество прибавленного висмута изменялось от 0,001 до 4 мг. Результаты опытов даны в табл. 3.

Таблица 2

Распределение Ra между кристаллами и насыщенным раствором сернокислого калия в 0,33 *н* HNO_3

Т-ра в °С	K_2SO_4 в осадке в %	$RaSO_4$ в осадке в %	$K_ф(D)$
25	10,90	66,39	16,0
	14,84	72,27	15,2
	20,00	80,49	17,0
	25,15	84,40	16,0
	26,18	84,88	15,5
		среди.	15,9
100	7,33	27,29	4,8
	9,16	31,51	4,6
	9,80	33,54	4,6
	11,61	39,93	5,1
	23,03	60,44	5,1
		средн.	4,8

Как видно из табл. 3, в присутствии легко адсорбирующегося иона висмута величина $K_ф(D)$ уменьшается, и при содержании в растворе 2 мг висмута радий не переходит в твердую фазу. Опыты по определению зависимости $K_ф(D)$ от концентрации распределяющегося вещества в системе $K_2SO_4 - RaSO_4 - H_2O$ были проведены при температурах 25 и 100°. Результаты опытов даны в табл. 4.

Таблица 3

Влияние присутствия ионов висмута на $K_ф(D)$ радия между кристаллами и раствором сульфата калия в 0,13 *н* HNO_3 при 100°

Прибавлено Bi в мг	K_2SO_4 в осадке в %	$RaSO_4$ в осадке в %	$K_ф(D)$
0	12,05	46,77	6,3
0,001	12,05	38,35	4,5
0,010	12,12	27,10	2,7
0,100	12,12	23,85	2,3
1,000	12,12	19,60	1,8
2,000	12,12	0	0
3,000	12,12	0	0

Таблица 4

Зависимость среднего $K_ф(D)$ для радия в системе K_2SO_4—$RaSO_4$—H_2O от общей концентрации ионов $Ra^{++}+Ba^{++}$ в растворе

Концентрация ионов $Ra^{++}+Ba^{++}$ в мМ	$K_ф(D)$	Концентрация ионов $Ra^{++}+Ba^{++}$ в мМ	$K_ф(D)$
Температура 25°		Температура 100°	
$5\cdot10^{-11}$	18,6	$5{,}0\cdot10^{-11}$	5,7
$4{,}3\cdot10^{-9}$	14,1	$5{,}0\cdot10^{-9}$	3,0
$4{,}3\cdot10^{-8}$	10,5	$1{,}0\cdot10^{-8}$	2,1
$8{,}7\cdot10^{-8}$	6,6	$5{,}0\cdot10^{-8}$	1,2
$4{,}3\cdot10^{-7}$	3,7	$1{,}0\cdot10^{-7}$	0,9
$8{,}7\cdot10^{-7}$	1,9	$5{,}0\cdot10^{-7}$	0,6

Данные табл. 4 наглядно показывают, что значение $K_ф(D)$ радия зависит от концентрации распределяющегося вещества; по мере увеличения концентрации ионов $Ra^{++} + Ba^{++}$ в растворе значение коэффициента кристаллизации все время уменьшается.

В случае изоморфного соосаждения значение $K_ф(D)$ не зависит от концентрации микрокомпонента и остается постоянным в интервале молекулярных концентраций от $5\cdot10^{-2}$ до $3\cdot10^{-12}$ и ниже [4].

В случае образования аномальных смешанных кристаллов существует нижняя граница смешиваемости, т. е. указанные кристаллы не образуются совсем, когда концентрация одного из компонентов становится очень малой [5]. Следова-

тельно, при сокристаллизации микро- и макрокомпонентов с образованием аномальных смешанных кристаллов коэффициент распределения не остается постоянным, если изменять в широких пределах концентрацию распределяющегося вещества. При уменьшении последней значение $K_ф(D)$ стремится к нулю.

Соосаждение с образованием внутренне-адсорбционных систем, как было предположено В. Г. Хлопиным, дает обратную картину — при увеличении концентрации распределяющегося вещества значение $K_ф(D)$ падает.

Таким образом, изучение зависимости $K_ф(D)$ от концентрации распределяющегося вещества является методом, позволяющим отличать соосаждение с образованием внутренне-адсорбционных систем от соосаждения изоморфных и аномальных смешанных кристаллов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
25 XII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. С. Меркулова, В. И. Частухина, Л. Н. Бурцева, ДАН, **102**, № 6 (1955); В. Р. Клокман, В. Г. Хлопин, ДАН, **65**, 33 (1949). [2] В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Радиохимия, Сборн. работ, 1952, стр. 115. [3] В. Г. Хлопин, М. А. Толстая, ЖФХ, **14**, 941 (1940). [4] В. Г. Хлопин, Тр. Гос. радиев. инст., **4**, 34 (1938). [5] В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, Zs. Phys. Chem., A **145**, 137 (1929); Б. А. Никитин, Тр. Гос. радиев. инст., **1**, 76 (1930); Б. А. Никитин, Э. М. Иоффе, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 383; № 1, 15 (1943).