Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. МЕРКУЛОВА, В. И. ЧАСТУХИНА и Л. Н. БУРЦЕВА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СВИНЦА МЕЖДУ РАСТВОРОМ И КРИСТАЛЛАМИ НЕИЗОМОРФНОЙ СОЛИ

СИСТЕМА K_2SO_4 — $PbSO_4$ — H_2O

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 3 III 1955)

Процесс соосаждения микрокомпонентов с кристаллическими осадками неизоморфных солей с образованием внутренне-адсорбционных систем изучен недостаточно. Этот тип соосаждения наблюдается в том случае, когда образующийся осадок макрокомпонента не изоморфен с соответствующим соединением микрокомпонента, но обладает близкой кристаллической формой. Соосаждение радиоэлементов с образованием внутренне-адсорбционных систем, с одной стороны, похоже на процесс истинной сокристаллизации; соосаждение происходит даже в случае медленной кристаллизации хорошо образованных кристаллов, и коэффициент кристаллизации $K_ф$ (D) является величиной более или менее постоянной для данной пары солей. Но, с другой стороны, это явление резко отличается от соосаждения микрокомпонентов с изоморфными осадками и имеет много общего с процессом адсорбции, а именно, захват радиоэлемента твердой фазой сильно зависит от присутствия в растворе легко адсорбируемых посторонних ионов (1).

В опытах О. Хана по изучению явления внутренней адсорбции, которые носят качественный характер, величины коэффициента кристаллизации $K_ф$ (D) отличались почти вдвое. Поэтому прежде всего необходимо было изучить процесс соосаждения микрокомпонентов с осадками неизоморфных солей в условиях точного эксперимента, применяя методику, разработанную В. Г. Хлопиным и его учениками (2).

В. Г. Хлопиным было высказано предположение, что если при осаждении кристаллографически сходных солей действительно происходит процесс внутренней адсорбции, то при некоторой концентрации микрокомпонента все активные центры внутри кристаллической решетки будут заполнены, и при дальнейшем увеличении концентрации распределяющегося вещества $K_ф$ (D) должно падать. Таким образом, изучение зависимости величины коэффициента кристаллизации $K_ф$ (D) от концентрации распределяющегося вещества может дать еще один способ, позволяющий отличить осаждение с образованием внутренне-адсорбционных систем от соосаждения в виде истинных и аномальных смешанных кристаллов (3).

Мы изучали распределение изотопа свинца ThB между раствором и кристаллами безводного сернокислого калия при температурах 25 и 100°. Сульфат калия 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 сернокислого калия. Изучение рас-

пределения ThB между кристаллами и раствором сернокислого калия проводилось при 25° путем выкристаллизации избытка твердой фазы из пересыщенного раствора, содержащего изотоп свинца, и при 100° путем многократной перекристаллизации активных и неактивных кристаллов сульфаата калия в их насыщенном растворе.

Таблица 1

Установление равновесия при распределении ThB между кристаллами K_2SO_4 и его насыщенным раствором при 100°

Время перекристаллизации в мин.	$K_ф(D)$	
	ThB в растворе	ThB в кристаллах
2	1,8	22,0
3	2,0	15,2
5	3,5	8,8
10	6,2	6,3
15	6,0	6,1
30	6,2	5,8
120	6,3	6,3

Содержание сернокислого калия в насыщенном растворе определялось путем выпаривания известного количества раствора, высушивания осадка при 110° и взвешивания его в виде сульфата калия. Точность определения сульфата калия ±0,1%. Определение ThB производилось по β-лучам на счетчике Гейгера — Мюллера с точностью ±3%.

Прежде всего нами была проверена скорость установления равновесия в отношении распределения ThB между кристаллами и раствором сульфата калия. Процент сернокислого калия в осадке во всех опытах был один и тот же и равнялся 6,8%. Время перекристаллизации менялось от 2 мин. до нескольких часов.

Как видно из табл 1, равновесие при распределении ThB между кристаллами и раствором сульфата калия устанавливается в течение 10 мин., что указывает на адсорбционный характер распределения.

Зависимость величины $K_ф$ (D) от количества выделившегося в осадок сульфата калия была изучена при температурах 25 и 100°.

Данные табл. 2 показывают, что при выделении из раствора, содержащего ThB, кристаллов неизоморфного сульфата калия происходит закономерный захват изотопов свинца твердой фазой. Распределение ThB между жидкой и твердой фазами формально подчиняется закону Хлопина и коэффициент кристаллизации $K_ф$ (D) является постоянной величиной. Последнее позволяет определить влияние многовалентных ионов на величину коэффициента кристаллизации, а также зависимость его от концентрации распределяющегося вещества. Для определения влияния присутствующих в растворе многовалентных ионов на $K_ф$ (D) была проведена серия опытов, в которых к насыщенному раствору сульфата калия в 0,1 *н* H_2SO_4 добавлялись различные количества азотнокислого висмута.

Таблица 2

Распределение ThB между кристаллами и раствором сернокислого калия

Т-ра в °С	K_2SO_4 в твердой фазе в %	ThB в твердой фазе в %	$K_ф(D)$
25	9,19	68,10	21,2
	12,37	75,58	21,8
	15,20	77,60	19,6
	18,20	80,00	18,3
	22,40	86,90	22,8
		Средн.	20,7
100	8,45	36,12	6,1
	12,00	44,15	5,8
	14,75	51,72	6,2
	16,10	54,57	6,3
	21,33	61,00	5,8
		Средн.	6,0

Приведенные в табл. 3 результаты показывают, что в присутствии многовалентных легко адсорбирующихся ионов величина $K_ф$ (D) уменьшается и при увеличении количества прибавленной соли висмута стремится к нулю. В присутствии 2,0 мг Bi захвата свинца кристаллами сульфата калия не происходит.

При проведении опытов для выяснения влияния концентрации рас-

пределяющегося изотопа свинца на величину $K_ф$ (D) к исходному раствору сульфата калия прибавлялось различное количество свинца в виде азотнокислой соли. Так как растворимость сернокислого свинца в насыщенном растворе сульфата калия очень мала и равна $\sim 3{,}3 \cdot 10^{-5}$ мМ,

Таблица 3

Влияние присутствия ионов висмута на коэффициент распределения ThB между кристаллами и раствором сульфата калия в 0,1 *н* H_2SO_4 при 25°

Прибавлено мг	K_2SO_4 в осадке в %	ThB в осадке в %	$K_ф(D)$
0	12,75	73,58	19,2
0,005	12,70	70,37	16,3
0,010	15,20	67,91	11,8
0,050	12,70	47,84	7,5
0,100	12,70	25,60	2,4
1,000	12,70	4,10	0,3
2,000	15,20	—	—

Таблица 4

Зависимость среднего коэффициента кристаллизации $K_ф(D)$ для ThB в системе K_2SO_4—$PbSO_4$—H_2O от общей концентрации ионов свинца в растворе

Концентрация изотопов свинца в растворе, мМ	$K_ф(D)$		
	нейтр. раствор, $T = 25°$	0,13*н* HNO_3, $T = 25°$	0,13*н* HNO_3, $T = 100°$
$5 \cdot 10^{-12}$	21,2	19,4	7,8
$3{,}9 \cdot 10^{-8}$	17,2	16,9	6,6
$3{,}9 \cdot 10^{-7}$	15,2	15,0	5,8
$3{,}9 \cdot 10^{-6}$	9,6	10,4	5,0
$3{,}9 \cdot 10^{-5}$	—	8,0	4,4
$3{,}9 \cdot 10^{-4}$	—	6,8	3,5
$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	—	4,4	2,7
$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	—	—	2,3

то для увеличения концентрации ионов свинца в растворе часть опытов была проведена в 0,13 *н* HNO_3.

Как видно из табл. 4, при увеличении концентрации распределяющегося вещества значение коэффициента кристаллизации уменьшается.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при распределении изотопов свинца между кристаллами и раствором неизоморфных солей в некоторых случаях происходит образование внутренне-адсорбционных систем.

Изучение зависимости величины коэффициента кристаллизации K (D) от концентрации распределяющегося вещества может служить методом, позволяющим отличить 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] О. Хан, Прикладная радиохимия, 1947, стр. 120; В. Р. Клокман, В. Г. Хлопин, ДАН, **65**, 33 (1949). [2] В. Г. Хлопин, Тр. Радиевого инст., **4**, 34 (1938); В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, Радиохимия, Сборн. работ, 1952, стр. 115; [3] В. Г. Хлопин, Б. А. Никитин, Zs. phys. Chem., A, **145**, 137 (1929); В. Г. Хлопин, М. С. Меркулова, ДАН, **65**, 861 (1949); **71**, 689 (1950).