

54
A-86

РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ В. Г. ХЛОПКИНА

В. И. РОТОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
СОСЛАДЕНИЯ ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ КОМПОНЕНТОВ
В СИСТЕМАХ С ОБРАЗОВАНИЕМ АНОМАЛЬНЫХ
СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛОВ

(специальность 02.084 - радиохимия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ЛЕНИНГРАД
1970

СК

Работа выполнена
в Радиевом институте им. В. Г. Хлопина.

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор В. И. Гребеняшкова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Р. В. Брызгалова.

Официальные оппоненты:

1. Член-корреспондент АН СССР, профессор В. И. Вдовенко
2. Доктор химических наук И. В. Мелихов
3. Предприятие-рецензент - Ленинградский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени Государственный Университет им. А. А. Жданова.

Автореферат разослан " 15 " декабрь 1970г.

Защита диссертации состоится " " февраль 1971 г.
на заседании Ученого Совета Радиевского института им. В. Г. Хлопина
в помещении Дома Ученых им. М. Горького по адресу:
Дворцовая набережная, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АН СССР
(Ленинград, Биржевая линия, 1).

Ученый секретарь Совета И. М. Царицкокая

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

54
A86

Исследование аномальных смешанных кристаллов представляет несомненный интерес как с практической, так и с теоретической точек зрения. Теоретическая значимость изучения процессов образования гетеровалентных компонентов состоит в дальнейшем развитии представлений об изоморфизме, в развитии теоретической радиохимии, геохимии и кристаллохимии. Практическое значение систем с гетеровалентными компонентами непосредственно связано с вопросами очистки и концентрирования радиоактивных изотопов, получения особо чистых веществ, а также для решения задач аналитической и препаративной химии.

Смешанные кристаллы, объединяемые общим названием аномальных, образуются при совместной кристаллизации двух веществ, обладающих различной кристаллографической структурой и содержащих ионы разной валентности (гетеровалентные изоморфные компоненты). Кристаллографическими и физическими методами исследования твердых растворов (электропроводность, спектроскопические методы) было установлено многообразие механизмов образования аномальных смешанных кристаллов. Аномальные смешанные кристаллы, в которых с помощью физических методов установлен ионно-молекулярный уровень дисперсности микрокомпонента в кристаллах макрокомпонента и при образовании которых радиохимическими методами не было обнаружено нижней границы смешиваемости, могут быть отнесены к истинным твердым растворам.

При значительном многообразии механизмов образования аномальных смешанных кристаллов следовало ожидать, что распределение микрокомпонента между твердой и жидкой фазами будет описываться различными закономерностями, отличными от закономерностей распределения, приложимых к системам с истинно изоморфными компонентами (Гребенщикова).

При изучении систем с аномальными смешанными кристаллами различного типа основное внимание исследователей было обращено на оценку возможности достижения термодинамического равновесия между раствором и смешанными кристаллами и выполнения для таких систем закона распределения Нернста. В меньшей степени уделялось внимание специфическим закономерностям образования аномальных смешанных кристаллов и связи между механизмом образования и распределением гетеровалентного микрокомпонента между твердой и жидкой фазами.

На основании термодинамического анализа процесса соосаждения было установлено, что практический коэффициент кристаллизации "Д" при образовании аномальных смешанных кристаллов без линии границы смешиваемости является функцией концентрации концентрируемого иона макрокомпонента (Киргинцев). В некоторых случаях действительно наблюдалась зависимость коэффициента кристаллизации от концентрации макрокомпонента (Гордон, Кыш, Быховский), однако в целом ряде систем с образованием аномальных смешанных кристаллов распределение микрокомпонента между фазами подчинилось тем же закономерностям, что и в системах с истинно изоморфными компонентами (Меркулова, Гребенщикова, Брызгалова, Боброва, Чернявская, Быховский). Накопленные экспериментальные данные показывают, что в некоторых случаях нельзя отличить истинные смешанные кристаллы от аномальных на основании изучения

распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами.

Задачей настоящего исследования было изучение процессов соосаждения в системах с гетеровалентными компонентами, образующими твердые растворы, и выявление особенностей распределения гетеровалентной примеси по сравнению с системами истинно изоморфных компонентов.

Для этой цели были выбраны системы с гетеровалентными компонентами - оксалаты тория и европия (III), оксалаты тория и иттрия, оксалаты тория и америция (III) и для сравнения системы истинно изоморфных компонентов - оксалатов тория и плутония (IV). Прежде всего предполагалось изучить влияние состава жидкой фазы на распределение микрокомпонента и на основании анализа полученных результатов выявить возможный механизм захвата гетеровалентной примеси стабильной поверхностью осадка и его объемом.

На основе выполнимости закона распределения Нернста для систем с образованием аномальных смешанных кристаллов нами был проведен анализ процесса распределения гетеровалентного микрокомпонента между фазами с целью выявления связи между механизмом образования твердых растворов и характером зависимости практически определяемого коэффициента кристаллизации от состава жидкой фазы. Выполнимость закона распределения Нернста для систем с образованием аномальных смешанных кристаллов ранее была установлена рядом авторов (Иoffee, Меркулова, Гребенщикова, Киргинцев).

Закон распределения Нернста для случая распределения микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором может быть выражен термодинамическим уравнением Гатнера.

$$\frac{x_{i_2}^{(s)} \cdot a_{i_2}^{(l)}}{a_{i_1}^{(s)} \cdot a_{i_2}^{(l)}} = \frac{1}{a_{i_2}^{(l)}} \cdot e^{\frac{\mu_{i_2}^{(s)} - \mu_{i_2}^{(l)}}{RT}} = K \quad (1)$$

- где $x_{i_2}^{(s)}$ - мольная доля микрокомпонента в твердой фазе;
 $a_{i_2}^{(l)}$ - активность катиона микрокомпонента в жидкой фазе;
 $a_{i_1}^{(l)}$ - активность аниона в жидкой фазе;
 $a_{i_2}^{(s)}$ - термодинамическая активность микрокомпонента в чистом его насыщенном растворе;
 $\mu_{i_2}^{(s)}$ - химический потенциал чистой соли микрокомпонента
 $\mu_{i_2}^{(l)}$ - химический потенциал твердого раствора в стандартном состоянии $x_{i_2}^{(s)} \rightarrow 0, f_{i_2}^{(s)} \rightarrow 1$;
 K - константа распределения.

Анализируя уравнение Ратнера, практически определенным коэффициент кристаллизации "Д" для случая образования аномальных смешанных кристаллов компонентами с одинаковым анионом можно выразить следующим образом:

$$D = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K \cdot \frac{x_{i_2}}{x_{i_1}} \cdot \frac{a_{i_2}^{(l)} \cdot \frac{\nu_{i_2} \cdot \nu_{i_1} - \nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}}{\nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}}}{a_{i_1}^{(l)} \cdot \frac{\nu_{i_2}}{\nu_{i_1}}} \quad (2)$$

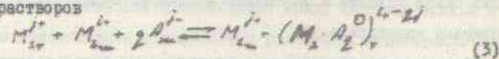
- где x и y - доля микро- и макрокомпонентов в твердой фазе от общего содержания их в системе;
 $\gamma_{i_2}, \gamma_{i_1}$ - коэффициенты активности катионов микро- и макрокомпонентов в жидкой фазе;
 $a_{i_1}^{(l)}$ - термодинамическая активность макрокомпонента в его чистом насыщенном растворе;
 ν_{i_1}, ν_{i_2} - число катионов и анионов, образующихся при диссоциации соли макрокомпонента.

Уравнение (2) является уравнением идентичным уравнению Киргинцева и относится к случаю образования аномальных смешанных

кристаллов в результате эквивалентного замещения катионов основного вещества катионами микрокомпонента без нарушения анионной части кристаллической решетки макрокомпонента.

Из уравнения (2) следует, что для систем с образованием аномальных смешанных кристаллов в результате эквивалентного обмена катионов микро- и макрокомпонентов с образованием катионных вакансий ($\nu_{i_2}/\nu_{i_1} > \nu_{i_1}/\nu_{i_2}$) или ~~сопровождением~~ ^{сопровождением} внедрением части катионов микрокомпонента в междузлия ($\nu_{i_2}/\nu_{i_1} < \nu_{i_1}/\nu_{i_2}$) должна наблюдаться зависимость коэффициента кристаллизации от концентрации катиона макрокомпонента в растворе (a_{i_1}). Если валентность катиона микрокомпонента больше валентности катиона макрокомпонента ($\nu_{i_2}/\nu_{i_1} > \nu_{i_1}/\nu_{i_2}$), то с увеличением концентрации катиона макрокомпонента коэффициент кристаллизации должен ~~уменьшаться~~ ^{уменьшаться} ($\frac{\nu_{i_2} \cdot \nu_{i_1} - \nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}}{\nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}} < 0$). Если валентность катиона микрокомпонента меньше, чем валентность катиона макрокомпонента, то с увеличением концентрации макрокомпонента коэффициент кристаллизации будет увеличиваться ($\frac{\nu_{i_2} \cdot \nu_{i_1} - \nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}}{\nu_{i_1} \cdot \nu_{i_2}} > 0$).

Разбирая случай образования смешанных кристаллов в результате замещения одного катиона макрокомпонента одним катионом микрокомпонента, сопровождающееся возникновением точечных дефектов в анионной части решетки в соответствии с реакциями образования твердых растворов



мы установили, что коэффициент кристаллизации будет являться функцией концентрации общего аниона.

$$D = K' [A^{i_2}]^2 \quad (5)$$

$$D = K'' [A^{i_1}]^2 \quad (6)$$

где M_1^{+} и M_2^{+} - означают катионы макро- и микрокомпонентов с зарядом j_1 и j_2 , соответственно;

A^0 - междузельный анион;

A^0 - анионная вакансия;

z, z' - число анионов, внедряющихся в междузели кристаллической решетки основного вещества, и число анионов, вытесняемых из кристаллической решетки, соответственно;

индексы „ r “ и „ x “ относятся, соответственно, к твердой и жидкой фазам.

Уравнение (5) относится к реакции (3), описывавшей образование аномальных смешанных кристаллов в результате замещения одного катиона макрокомпонента одним катионом микрокомпонента, сопровождавшееся внедрением общего аниона в междузели кристаллической решетки основного вещества ($i_2 > j_2$).

Уравнение (6) относится к реакции (4) образования аномальных смешанных кристаллов в результате замещения одного катиона макрокомпонента одним катионом микрокомпонента с образованием анионных вакансий.

Из сопоставления уравнений (2,5,6) следует, что изучение зависимости распределения гетеровалентной примеси между твердой и жидкой фазами от концентрации макрокомпонента и общего аниона позволит ближе подойти к выяснению механизма образования аномальных смешанных кристаллов.

Для изучения зависимости распределения гетеровалентной примеси от концентрации катиона макрокомпонента необходимо использовать метод, который позволяет обеспечить условия практически постоянной концентрации аниона при изменяющейся концентрации катиона макрокомпонента.

Таким методом может служить метод изотермического снятия пересыщения, если образование твердой фазы будет происходить из рас-

творов, содержащих значительный избыток общего аниона по отношению к катиону макрокомпонента.

При соосаждении микрокомпонента с растущими кристаллами макрокомпонента переход примеси в твердую фазу определяется соотношением скорости роста кристаллов и скоростей поступления новых микрокомпонента к границе раздела фаз, а также скорости взаимодействия их с растущей гранью кристалла. Стабилизация процесса роста кристаллов и процесса взаимодействия микрокомпонента на границе раздела фаз, как показал в своих работах Мелихов, может приводить к стабильному, но неравновесному распределению примеси между растущими кристаллами и раствором. Для того чтобы исключить кинетические факторы из рассмотрения особенностей распределения гетеровалентной примеси, нами были использованы наряду с методом изотермического снятия пересыщения другие методы изучения процесса соосаждения.

1. Адсорбция гетеровалентной примеси на стабильной поверхности кристаллов. В этом случае распределение микрокомпонента происходит между стабильным поверхностным слоем твердой фазы и насыщенным по макрокомпоненту раствором.

2. Изучение соосаждения методом частичной перекристаллизации. Распределение микрокомпонента происходит между объемом осадка в процессе его стабилизации и насыщенным раствором макрокомпонента.

3. Изучение соосаждения после длительной перекристаллизации твердой фазы. Распределение микрокомпонента происходит между объемом твердой фазы и насыщенным раствором макрокомпонента, а состояние системы в целом приближается к равновесному состоянию.

4. Указанный выше метод изотермического снятия пересыщения. Распределение микрокомпонента в этом случае происходит между объемом твердой фазы в момент её образования и раствором с переменной концентрацией ионов макрокомпонента.

Изучение адсорбции европия (И), америция (Ш) и иттрия на поверхности осадка оксалата тория проводилось из азотнокислых растворов, содержащих диазелевую кислоту. Кислотность раствора варьировалась от 1 М до 4,1 М по HNO_3 , концентрация азотной кислоты изменялась от 0 до 0,35 М при постоянной концентрации азотной кислоты (1 М HNO_3).

Эти условия позволяли варьировать концентрацию тория в пределах от $1,2 \cdot 10^{-3}$ до $4 \cdot 10^{-7}$ М.

Стабильность осадка оксалата тория для изучения адсорбции была доказана следующими экспериментальными данными.

1. Совпадением величины удельной обменной поверхности, измеренной на основании опытов по обмену Ca^{2+} и Ca^{2+} и Ca^{2+} и Ca^{2+}).

2. Возможностью полной десорбции предварительно сорбированных ионов плутония (IV) и европия (III).

3. Количество микрокомпонентов, перешедших в твердую фазу при адсорбции на поверхности готового осадка, не увеличивается с увеличением времени контакта с раствором.

Экспериментальные данные по изучению захвата стабильной поверхности осадка гексагидрата оксалата тория показали, что адсорбция европия (III), америция (III) и иттрия на поверхности осадка происходит в результате перехода их в поверхностный слой твердой фазы и согласно классификации Кольтоффа-Ратнера изменений адсорбции на полярных кристаллах по местоположению адсорбированных ионов может быть отнесена к первичной обменной сорбции.

На первичный характер сорбции указывает высокий процент захвата европия готовым осадком при значительной кислотности раствора (1 М HNO_3), отсутствие конкурирующего действия посторонних (водородных и кальция) ионов на сорбции европия и способность европия (америция, иттрия) внедряться в объем твердой фазы при её перикристаллизации и захватываться осадком в момент его образова-

ние.

Изучение зависимости распределения гетероэвалентных микрокомпонентов (европия и иттрия) между стабильной поверхностью осадка и раствором в зависимости от концентрации их в растворе показало, что в значительном интервале концентраций (от 10^{-3} до 10^{-5} М) коэффициент распределения остается величиной постоянной. В частности, коэффициент кристаллизации D_{cr} , определяемый по адсорбции на поверхности, для европия при $[Ca^{2+}] = 0,01M$, $[HNO_3] = 1M$ равен 0,036; для иттрия - 0,01; для америция - 0,075.

В данных системах нижний предел адсорбции и нижняя граница смешиваемости при совместном осадлении не были обнаружены. Поверхность осадка оксалата тория может быть насыщена по трехвалентным элементам, т.е. существует верхний предел насыщения. Концентрация европия на поверхности осадка при ее насыщении зависит от концентрации диазелевой кислоты в растворе - с увеличением концентрации диазелевой кислоты в растворе поверхность осадка по отношению к трехвалентным изученным микрокомпонентам увеличивается. Так например, при концентрации диазелевой кислоты 0,01M насыщение поверхности осадка оксалата тория европием отвечает соотношению тория и европия на поверхности в грамм-ионах равному 2,1, а при концентрации диазелевой кислоты 0,1 М - 1,1.

Отсутствие нижней границы смешиваемости и нижнего предела адсорбции позволяет нам отнести аномально смешанные кристаллы, образованные оксалатами тория и европия (америция, иттрия), к истинным твердым растворам.

Адсорбированный на поверхности осадка гексагидрата оксалата тория европий способен к эквивалентному обмену на другие, близкие ему по свойствам трехвалентные элементы (иттрий, гадолиний, америций). Эквивалентность обмена европия и иттрия удалось наблюдать только при насыщении микрокомпонентами поверхность осадка окса-

лата тория. Если насыщение поверхности осадка не обеспечивается, то распределение микрокомпонентов между фазами происходит независимо друг от друга в соответствии со своими коэффициентами распределения.

Наблюдаемая экспериментально эквивалентность обмена европия и иттрия на поверхности осадка оксалата тория и возможность полной десорбции европия доказывает то, что европий (III) сорбируется осадком оксалата тория обратимо и адсорбция его действительно может быть отнесена к обменной первичной сорбции.

Изучение влияния истинно изоморфного микрокомпонента плутония (IV) на сорбцию европия показало, что при концентрации плутония в растворе, в шесть раз превышающей растворимость оксалата тория, адсорбция европия не уменьшается. Насыщение поверхности осадка иттрием, гольмием или европием в свою очередь не препятствует сорбции плутония и коэффициент кристаллизации плутония, определяемый по адсорбции на готовом осадке, не зависит от присутствия в растворе и на поверхности трехвалентных редкоземельных элементов. Аналогичное явление наблюдается также и при захвате гетеровалянтных микрокомпонентов объемом образующегося осадка оксалата тория. Например, повышение концентрации иттрия или гольмия в исходном растворе до концентрации, обеспечивающей насыщение твердой фазы, приводит к уменьшению захвата европия, но не сказывается на величине коэффициента кристаллизации плутония.

Исследование зависимости распределения гетеровалянтного микрокомпонента между фазами от концентрации катиона макрокомпонента на основании изучения адсорбции на стабильной поверхности осадка не позволяет сделать однозначных выводов о зависимости распределения от концентрации катиона или аниона макрокомпонента в растворе. Замена собственного катиона макрокомпонента на изоморфный ион - плутоний (IV) в этом отношении не является равнозначной, так как

при такой замене будет происходить изменение состава твердой фазы, приводящее к изучаемым последствиям в отношении распределения гетеровалянтного микрокомпонента.

Зависимость распределения европия между фазами от концентрации макрокомпонента - иона тория при практически постоянной концентрации общего аниона может быть изучена, как уже нами указывалось, только при использовании метода изотермического снятия пересыщения. В таблице I показана зависимость распределения европия от начальной концентрации тория в растворе и степени снятия пересыщения при постоянной концентрации оксалатных ионов, обеспечиваемой значительным избытком щавелевой кислоты по сравнению с торием. При оценке полученных экспериментальных данных мы рассмотрели следующие возможные варианты механизма образования смешанных кристаллов оксалатами тория и европия.

1. Если смешанные кристаллы образуются в результате обмена иона тория на один ион европия, оспромождающегося образованием точечных дефектов в анионной части кристаллической решетки, то в этом случае распределение европия между фазами при изменяющейся концентрации катиона макрокомпонента должно описываться уравнением Дернара-Госкина (уравнение 7)

$$\lg \frac{x}{1-x} = \lambda \lg \frac{z}{1-z} \quad (7)$$

где λ - коэффициент кристаллизации, определяемый методом изотермического снятия пересыщения.

2. При образовании смешанных кристаллов в результате эквивалентного обмена ионов тория и европия без нарушения анионной части кристаллической решетки распределение европия между образующимся осадком оксалата тория и раствором должно описываться уравнением (8)

$$q_{IV} \lambda'_x = \frac{\lambda \lg \frac{z}{1-z}}{C_{IV} [1 - (x-z)^{\lambda'}]} \quad (8)$$

если соосаждение происходит в результате обмена 3 ионов тория (Tl^{IV}) на 4 иона европия (Eu^{III}), сопровождающееся внедрением одного иона Eu^{III} в междузели кристаллической решетки.

3. Если сокристаллизация оксалатов тория и европия происходит в результате обмена комплексными ионами тория и европия в различных вариантах, то распределение европия будет описываться уравнениями (9, 10, 11). При обмене 3 ионов Tl_2Ca^{IV} на 2 иона Eu^{III} должно выполняться уравнение (9).

$$q_{vsv} L_2' = \frac{-\frac{1}{2} g \frac{x}{z-x}}{C_n^k [1-(x-y)^k]} \quad (9)$$

При обмене одного иона Tl^{IV} на 4 иона $EuCa^{IV}$ - уравнение (10)

$$q_{vsv} L_2' = \frac{\frac{1}{4} g \frac{x}{z-x}}{C_n^k [1-(x-y)^k]} \quad (10)$$

Если происходит обмен иона $TlCa^{IV}$ на 2 иона $EuCa^{IV}$, то должно выполняться уравнение (11).

$$q_{vsv} L_1' = \frac{\frac{1}{2} g \frac{x}{z-x}}{C_n^k [1-(x-y)^k]} \quad (11)$$

В уравнениях (8) - (11) величина C_n означает начальную концентрацию тория в растворе.

Уравнения (8) - (11), как показал анализ уравнения (2), описывают процесс соосаждения при изотермическом снятии пересыщения при условии выполнимости уравнения (2) для распределения гетеро-валентной примеси между каждым вновь отлагающимся слоем твердой фазы в растворах и являются частными случаями уравнений Гордова, Кирна и Филиппа.

Сопоставление данных зависимости величин коэффициентов кри-

сталлизации L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 от начальной концентрации тория и степени снятия пересыщения (таблица I) показывает, что процесс соосаждения европия с осадком оксалата тория при изотермическом снятии пересыщения наиболее удовлетворительно описывается уравнением Дернера-Госкинса (L - величина постоянная при изменении исходной концентрации тория и степени снятия пересыщения). Следовательно, наиболее вероятный механизм захвата европия образующимся осадком оксалата тория является обмен частицы, содержащей один ион тория, на частицу, содержащую один ион европия, что должно сопровождаться образованием соответствующих дефектов в анионной части кристаллической решетки в силу требования сохранения общей электронейтральности твердой фазы.

Образование точечных дефектов в смешанных кристаллах подтверждается данными по уменьшению плотности смешанных кристаллов оксалата тория и европия и оксалатов тория и иттрия, которые согласуются с изменением величины плотности, рассчитанной из данных фазового рентгеновского анализа и состава смешанных кристаллов при предположении замещения одного иона Tl^{IV} на один ион Eu^{III} .

Соосаждение истинно изоморфного иона - плутония (IV) при изотермическом снятии пересыщения оксалата тория также описывается уравнением Дернера-Госкинса.

Зависимость соосаждения в адсорбции гетеро-валентных микрокомпонентов (европия, иттрия и америция) на осадке оксалата тория от концентрации оксалатных ионов в растворе существенно отличается от наблюдаемой зависимости захвата плутония. С увеличением концентрации оксалатных ионов захват европия (америция, иттрия) увеличивается (коэффициент кристаллизации проходит через минимум, а коэффициент распределения увеличивается пропорционально концентрации оксалатных ионов, тогда как захват плутония характеризуется постоян-

но уменьшающимся коэффициентом кристаллизации.

Таблица 1.

Зависимость коэффициентов кристаллизации европия λ ($17h^{20}$ на $2E_{20}$), λ_1 ($3Th^{20}$ на $4E_{20}$), λ_2 ($3ThCa^{20}$ на $2E_{20}$), λ_3 ($7h^{20}$ на $4E_{20}$), λ_4 ($7hCa^{20}$ на $2E_{20}$) от начальной концентрации тория в растворе при изотермическом снятии пересыщения ($[HNO_3] = 1 M$; $[MCA] = 0,05 M$)

| C _{тн} (в $M \cdot 10^{-5}$) | доля в растворе | | | | λ | λ_1 | λ_2 | λ_3 | λ_4 |
|---|-----------------|-------|-----|------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | Th | Eu | | | | | | | |
| 18 | 0,1 | 0,021 | 1,7 | 5,8 | 1,0 | 3,6 | 4,6 | | |
| 12 | 0,14 | 0,052 | 1,5 | 5,6 | 0,84 | 3,9 | 4,7 | | |
| 7 | 0,76 | 0,63 | 1,7 | 5,9 | 1,1 | 3,7 | 4,7 | | |
| 7 | 0,21 | 0,09 | 1,6 | 6,3 | 0,74 | 5,3 | 5,8 | | |
| 7 | 0,10 | 0,04 | 1,4 | 6,2 | 0,54 | 5,8 | 6,1 | | |
| 5,5 | 0,27 | 0,14 | 1,5 | 6,2 | 0,69 | 5,6 | 6,0 | | |
| 4,0 | 0,18 | 0,08 | 1,5 | 7,0 | 0,51 | 8,1 | 7,6 | | |
| 1,6 | 0,14 | 0,07 | 1,4 | 8,2 | 0,28 | 15,3 | 11,3 | | |
| 0,57 | 0,20 | 0,12 | 1,3 | 10,0 | 0,18 | 30,0 | 17,4 | | |

Таблица 2.

Влияние насыщения поверхности европием на перекристаллизацию осадка $Th(Ca)_2H_2O$

| время перекристал- лизации | % микрокомпонента в жидкой фазе | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| | $[E_{20}] = 0$ | | $[E_{20}] = 34 \cdot 10^{-5} M$ | |
| | $R_{Th}(\bar{c})$ | $R_{Eu}(\bar{c})$ | $R_{Th}(\bar{c})$ | $R_{Eu}(\bar{c})$ |
| 1 час | | | 18 | |
| 2 часа | | 17 | | 31 |
| 1 сутки | | 14 | | 31 |
| 3 суток | 9 | | 21 | |
| 4 суток | | 6 | | |
| 9 суток | 5 | | 20 | 30 |

Наблюдаемое уменьшение коэффициента кристаллизации истинно изоморфного микрокомпонента плутония ($1U$) при увеличении концентрации оксалатных ионов может быть объяснено влиянием на соосажденные процессы комплексобразования компонентов с оксалатными ионами. Непрерывное уменьшение коэффициента кристаллизации плутония с увеличением концентрации оксалатных ионов означает, что плутоний образует более устойчивые оксалатные комплексы, чем торий. Если плутоний образует более устойчивые оксалатные комплексы, чем торий, то уменьшение коэффициента кристаллизации во всем диапазоне изменений концентрации оксалатных ионов может быть объяснено тем, что соосаждение плутония происходит в результате замещения ионных форм Th^{2+} и Pa^{2+} . При взаимном замещении комплексными ионами значение коэффициента кристаллизации при увеличении концентрации оксалатных ионов должно было бы проходить через максимум. Экспериментальные данные подтверждают первое предположение.

На основании наблюдаемого изменения коэффициента кристаллизации от концентрации оксалатных ионов и с учетом констант устойчивости оксалатных комплексов тория, найденных нами двумя независимыми методами — методом растворимости и вытеснения лиганда, была найдена область существования оксалатного комплекса плутония $Pa(C_2O_4)_2^{2-}$ и рассчитана его константа устойчивости, которая оказалась равной $(2,5 \pm 2) \cdot 10^{16}$ и достаточно близкой к значению, найденному Московским методом растворимости ($\beta = 8,3 \cdot 10^{16}$).

Влияние изменения концентрации оксалатных ионов на захват европия осадком оксалата тория не может быть объяснено только комплексобразованием компонентов в растворе. Как следует из уравнения (6), при замещении одного иона тория одним ионом европия истинный коэффициент кристаллизации европия должен уменьшаться с увеличением концентрации оксалатных ионов. Если притический

коэффициент кристаллизации европия при увеличении концентрации оксалатных ионов, как следует из экспериментальных данных, проходит через минимум, то истинный коэффициент, как и следовало ожидать по уравнению (6), уменьшается. Истинный коэффициент кристаллизации рассчитывался из данных по захвату европия образующимся осадком оксалата тория с учетом комплексообразования тория в растворе с оксалатным ионом. В соответствии с уравнением (6) на основании зависимости истинного коэффициента кристаллизации европия от концентрации оксалатных ионов была оценена величина

$$g', \text{ которая оказалась равной } 1,5. \text{ Величина } g' \text{ характе}$$

ризует число анионов, вытесняемых из кристаллической решетки оксалата тория при замещении иона тория одним ионом европия. Найденное значение g' не имеет физического смысла, так как на основании разности зарядов ионов Th^{4+} и Eu^{3+} можно было ожидать, что величина g' будет равна 0,5. Хотя найденное значение величины g' не соответствует ожидаемому, но тем не менее очевидно, что оксалатные ионы помимо комплексообразования с компонентами в растворе могут оказывать еще дополнительное влияние на процесс захвата гетеровалентной примеси осадком оксалата тория. Влияние оксалатных ионов или щавелевой кислоты вымывается, например в наблюдаемом прекращении адсорбции европия на стабильной поверхности осадка оксалата тория при введении в раствор винной кислоты до концентрации значительно превышающей концентрацию щавелевой кислоты ($[C_4H_4O_6]:[C_2O_4] > 2$). Влияние винной кислоты на адсорбцию европия нельзя объяснить образованием тартратных комплексов европия, так как в I и растворе азотной кислоты в соответствии с найденными Меннигом константами устойчивости европия практически не образует тартратных комплексов. Отсутствие адсорбции европия можно понять, если предположить, что в присутствии винной кислоты уменьшается влияние щавелевой кислоты на адсорбцию европия. Влияние щавелевой кислоты, возможно, является

следствием адсорбции щавелевой кислоты в сверхэквивалентных количествах на поверхности осадка оксалата тория. Адсорбция щавелевой кислоты на поверхности осадка в сверхэквивалентных количествах была нами оценена экспериментально и оказалось, что количество адсорбированной щавелевой кислоты составляет 15 - 20% от обменной по $C_2O_4^{2-}$ поверхности осадка оксалата тория.

Роль щавелевой кислоты в адсорбции гетеровалентной примеси (европия, америция, иттрия), повидимому, проявляется также в уже отмеченном нами экспериментальном факте повышения верхнего предела насыщения европием стабильной поверхности осадка оксалата тория при увеличении концентрации щавелевой кислоты. Если принять верхнюю границу сорбции как насыщение всех доступных адсорбционных мест для европия, то увеличение числа адсорбционных мест с увеличением концентрации щавелевой кислоты, можно думать, и является проявлением способности щавелевой кислоты оказывать действие на процесс адсорбции гетеровалентной примеси.

Отличительной особенностью явления адсорбции гетеровалентных микрокомпонентов является их способность оказывать влияние на скорость осаждения и скорость перекристаллизации осадка оксалата тория. В таблице 2 показано увеличение захвата америция (III) и плутония (IV) осадком оксалата тория в процессе его перекристаллизации. При насыщении поверхности осадка европием, как видно из таблицы 2, такого увеличения захвата не наблюдается, что может быть объяснено только прекращением процесса перекристаллизации твердой фазы.

Распределение гетеровалентного - европия (III) и истинно изоморфного микрокомпонента - плутония (IV) при изотермическом снятии пересыщения оксалата тория характеризуется постоянными значениями коэффициентов кристаллизации A , которые сохраняют свое значение при изменении скорости осаждения, по крайней мере, в 100 раз. Сравнение полученных

Центральная научная
 БИБЛИОТЕКА
 Академии наук Казахской ССР

лизации λ со значениями коэффициентов кристаллизации D_{II} , полученных на основании изучения адсорбции на стабильной поверхности готового осадка гексагидрата оксалата тория, показывает, что для европия и для плутония коэффициент кристаллизации λ значительно превосходит по своей величине значение D_{II} (таблица 3).

Кроме того, при перекристаллизации смешанных кристаллов, полученных изотермическим снятием пересыщения и содержания европия и плутония, наблюдается уменьшение концентрации европия и плутония в твёрдой фазе даже при значении $\lambda < 1$. Следовательно, образование смешанных кристаллов оксалатов тория и плутония, тория и европия при изотермическом снятии пересыщения характеризуется устойчивыми, но неравновесными значениями коэффициента кристаллизации.

Коэффициент кристаллизации D для плутония и европия, полученных в результате длительной перекристаллизации (~ 1 месяц) смешанных кристаллов в насыщенном растворе оксалата тория (таблица 3) также как и D_{II} оказался значительно меньше величины λ , но отличался в некоторых случаях и от величины D_{II} .

Таблица 3.

Величина коэффициента кристаллизации европия (III) и плутония (IV) с осадком гексагидрата оксалата тория.

- λ - по данным распределения при изотермическом снятии пересыщения.
 D_{II} - по данным адсорбции на стабильной поверхности осадка оксалата тория.
 D - после перекристаллизации осадка в течение 1 месяца.

| (в м) | коэффициенты кристаллизации | | | | | |
|-------|-----------------------------|----------|------|----------------|----------|------|
| | $E_u(\bar{V})$ | | | $P_u(\bar{V})$ | | |
| | λ | D_{II} | D | λ | D_{II} | D |
| 0,10 | 2,0 | 0,16 | 0,3 | 0,28 | 0,053 | 0,02 |
| 0,05 | 1,4 | 0,08 | 0,1 | 0,38 | 0,064 | 0,03 |
| 0,025 | 1,0 | 0,056 | 0,05 | 0,53 | 0,12 | 0,04 |
| 0,01 | 0,75 | 0,036 | 0,06 | 0,67 | 0,18 | 0,09 |

Повидимому, из-за малой растворимости осадка оксалата тория равновесное значение D при перекристаллизации осадка в течение одного месяца ещё не было достигнуто. Для проверки величины равновесного коэффициента кристаллизации D был использован метод частичной перекристаллизации. Коэффициент кристаллизации, определяемый с помощью метода частичной перекристаллизации, рассчитывался по уравнению (12), выведенному нами для случая медленной перекристаллизации твёрдой фазы.

$$\lambda' = \frac{g \frac{A_0}{A_0 - A_1}}{g \frac{x_0}{x_0 - x_1}} \cdot \frac{cV + D_0 mS}{c_1 V + mS} \quad (12)$$

где A_0 и A_1 - общее содержание и количество микрокомпонента в объёме твёрдой фазы;

x_0 и x_1 - общее содержание и количество радиоактивного изотопа макрокомпонента в объёме твёрдой фазы;

C - концентрация иона макрокомпонента, имеющего одинаковый знак заряда с ионом микрокомпонента;

C_1 - концентрация иона макрокомпонента, радиоактивный изотоп которого использовался в качестве радиоактивной метки макрокомпонента;

V - объём жидкой фазы;

D_0 - коэффициент кристаллизации, определяемый по адсорбции микрокомпонента в обменном поверхностном слое твёрдой фазы;

m - навеска твёрдой фазы макрокомпонента с удельной обменной поверхностью S ;

λ' - коэффициент кристаллизации, определяемый методом частичной перекристаллизации и относящийся к распределению микрокомпонента между объёмом перекристаллизуемой твёрдой фазы и раствором.

При выводе уравнения (12) мы исходили из следующих предположений.

I. Скорость установления равновесного распределения изотопов прироста и основного вещества между поверхностью осадка и раствором

значительно больше скорости перекристаллизации осадка.

2. Скорость перекристаллизации осадка настолько медленная, что в изучаемые интервалы времени величина поверхности практически остается величиной постоянной.

3. При отложении каждого нового слоя осадка макрокомпонента успевает установиться равновесное распределение изотопов микро- и макрокомпонентов между этим слоем и всем объемом раствора.

4. При замораживании вновь отложившегося слоя с захваченными изотопами микро- и макрокомпонентов данный слой выбывает из процесса обмена между твердой и жидкой фазами. Диффузия ионов в твердой фазе не вносит существенного вклада в процесс перераспределения изотопов в системе.

Уравнение (12), как и уравнение Михеева, Петцольда, предложенное для метода частичной перекристаллизации, в отличие от уравнения Гребенниковой и Брызгаловой относится к случаю однонаправленного процесса перекристаллизации - растворение одной части кристаллов и роста другой части кристаллов. В свою очередь, предложенное нами уравнение отличается от уравнения Михеева, Петцольда тем, что в уравнении (12) учитывается вклад равновесного распределения приреси между обменным поверхностным слоем твердой фазы и раствором и, кроме того, оно позволяет использовать в качестве радиоактивной метки макрокомпонента изотоп элемента, входящего в состав общего аниона.

Как показал эксперимент, объемный коэффициент кристаллизации истинно изоморфного микрокомпонента плутония (IV), определяемый методом частичной перекристаллизации, оказался равным коэффициенту кристаллизации \bar{D}_n , определяемому по адсорбции на стабильной поверхности осадка ($\bar{A}^n = 1,6 \pm 0,2$; $\bar{D}_n = 1,5 \pm 0,1$; $[M_2C_2O] = 7,7 \cdot 10^{-4}$ М, $[HNO_3] = 1$ М). Для европия объемный коэффициент кристаллизации \bar{A}^n в этом случае также практически равен коэффициенту кристаллизации \bar{D}_n ($\bar{A}_n^e / \bar{A}_n^p = 0,13 \pm 0,02$; $\bar{D}_n^e / \bar{D}_n^p = 0,16 \pm 0,02$; $[HNO_3] = 1$ М, $[M_2C_2O] = 0,01$ М).

Равенство коэффициентов кристаллизации \bar{A}^n и \bar{D}_n как для европия, так и для плутония указывает на то, что коэффициент кристаллизации \bar{A}^n , полученный при соосаждении по методу изотермического снятия пересыщения, действительно отвечает устойчивому, но неравновесному состоянию твердой фазы в момент ее образования. Наиболее вероятным объяснением полученных устойчивых, но завышенных значений \bar{A}^n может служить предположение об образовании в момент осаждения метастабильной дефектной формы осадка гексагидрата оксалата тория, для которой характерны более высокие значения коэффициентов кристаллизации. В пользу данного предположения, в частности, указывает способность оксалата тория захватывать в момент образования сверхэквивалентные количества щавелевой кислоты. Хотя количество сверхэквивалентно захваченной щавелевой кислоты и мало, но ее наличие, по-видимому, существенно сказывается на захвате микрокомпонентов.

Завышенные значения коэффициентов кристаллизации \bar{A}^n для плутония (IV) и европия (III) не могут быть объяснены предположением об определяющей роли адсорбционно-кинетического режима соосаждения. При адсорбционно-кинетическом режиме соосаждения для истинно изоморфного микрокомпонента (плутония) мы могли бы получить устойчивые значения коэффициента кристаллизации, превышающие значение равновесного объемного, но приближающиеся к значению поверхностного коэффициента кристаллизации. Во всяком случае, при образовании в момент осаждения осадка идентичного стабильной его форме нельзя ожидать, чтобы объемный коэффициент кристаллизации для истинно изоморфного микрокомпонента значительно превосходил по своей величине значение коэффициента кристаллизации, определяемого по адсорбции на стабильной поверхности.

ВЫВОДЫ.

1. Исследован процесс сосаждения и адсорбции на стабильной поверхности твердой фазы в системах с гетеровалентными и истинно изоморфными компонентами ($\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Eu}(\text{IV}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Y}(\text{III}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Am}(\text{III}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Pu}(\text{IV}) - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{HNO}_3$).

Показано, что адсорбция европия (III), иттрия, америция (III), как и истинно изоморфного микрокомпонента плутония (IV), на стабильной поверхности осадка гексагидрата оксалата тория может быть отнесена к первичной обменной сорбции. При совместном осаждении (изотермическое снятие пересыщения) европий и америций образуют с оксалатом тория аномальные смешанные кристаллы без нижней границы смешиваемости (коэффициент кристаллизации D_{II} определяемый по адсорбции на поверхности, для европия при $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,01 \text{ M}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$ равен 0,036; для иттрия - 0,01; для америция - 0,075). Установлено существование верхнего предела адсорбции европия и иттрия на поверхности осадка оксалата тория. Величина верхнего предела адсорбции зависит от концентрации азелевой кислоты в растворе.

Аномальные смешанные кристаллы оксалатов тория и европия (иттрия, америция) могут быть отнесены к истинным твердым растворам.

2. На основании анализа процесса сосаждения гетеровалентных компонентов показана зависимость практического коэффициента кристаллизации D от концентрации катиона макрокомпонента и общего аниона в жидкой фазе при различных механизмах образования смешанных кристаллов.

3. Распределение гетеровалентных микрокомпонентов при изотермическом снятии пересыщения оксалата тория из растворов азотной и азеле-

вой кислот, как и истинно изоморфного микрокомпонента плутония (IV) происходит в соответствии с уравнением Дерраера-Госкинса. Коэффициент кристаллизации в широком интервале не зависит от начального пересыщения оксалата тория, степени снятия пересыщения и скорости образования твердой фазы.

4. Отсутствию зависимости коэффициента кристаллизации A от начальной концентрации катиона макрокомпонента при изотермическом снятии пересыщения указывает на образование твердых растворов оксалатов тория и европия в результате замещения частицы макрокомпонента, содержащей один ион тория, на частицу микрокомпонента, содержащую один ион европия, сопровождающееся увеличением концентрации точечных дефектов в анионной части кристаллической решетки оксалата тория. Образование твердых растворов замещения с увеличением концентрации точечных дефектов в анионной части решетки подтверждено сравнением экспериментально измеренной плотности смешанных кристаллов оксалатов тория и европия, тория и иттрия с теоретически рассчитанной плотностью на основании химического состава X фазового рентгеновского анализа смешанных кристаллов.

5. Установлено, что при увеличении концентрации общего аниона (оксалатных ионов) коэффициент кристаллизации плутония (IV) при адсорбции на стабильной поверхности осадка оксалата тория и при совместном осаждении уменьшается. На основании наблюдаемой зависимости сделано заключение о том, что сосаждение плутония (IV) с осадком оксалата тория происходит в результате замещения ионных форм Th^{IV} и Pu^{IV} .

6. На основании зависимости адсорбции плутония (IV) на стабильной поверхности осадка $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от концентрации оксалатных ионов определена константа устойчивости оксалатного комплекса $\text{Pu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ($\mu = 1$, $\log K_2 = 16,4$).

7. В противоположность истинно изоморфному микрокомпоненту коэффициент распределения гетеровалентных микрокомпонентов (E_n, K, A_m) с увеличением концентрации оксалатных ионов увеличивается.

8. На основании зависимости коэффициента кристаллизации европия и верхнего предела адсорбции от концентрации оксалатных ионов высказано предположение о дополнительном влиянии цавелевой кислоты на процесс перехода гетеровалентных примесей в осадок оксалата тория.

9. В противоположность истинно изоморфному микрокомпоненту повышение концентрации европия на поверхности твердой фазы приводит к замедлению процесса роста кристаллов и перекристаллизации осадка оксалата тория.

10. Равновесный коэффициент кристаллизации D_n , определяемый по адсорбции на стабильной поверхности осадка оксалата тория совпадает по величине со значением объемного коэффициента кристаллизации A'' , определяемого методом частичной перекристаллизации, как для истинно изоморфной (плутоний), так и для гетеровалентной примеси (европий).

11. Установлено, что коэффициент кристаллизации A' для плутония в европия при изотермическом снятии пересыщения значительно превосходит по своей величине значение коэффициента D_n .

Высказано предположение, что сверхравновесный захват микрокомпонентов (E_n, P_n) при изотермическом снятии пересыщения осадка оксалата тория обусловлен образованием в момент осаждения метастабильной формы оксалата тория, для которой характерны более высокие значения коэффициентов кристаллизации изоморфного и гетеровалентного микрокомпонентов.

12. Предложено уравнение для определения коэффициента кристаллизации A'' методом частичной перекристаллизации для случая гетерогенного распределения микрокомпонента в объеме твердой фазы. Предложенное

уравнение позволяет определять коэффициенты кристаллизации при соизмеримых количествах микрокомпонента в объеме и на поверхности твердой фазы.

Материалы диссертации докладывались на заседаниях Секции неорганической и общей химии АН СССР (1967г.), на Всесоюзном Советании по массовой кристаллизации и соосаждению (1969г.), на Всесоюзном Советании по неорганическим ионнообменным материалам (1970г.) и опубликованы в следующих статьях:

1. В.И.Гребенщикова, Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин
Радиохимия, 12, 2, 279 (1970).
2. Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин, Н.В.Черницкая
Радиохимия, 12, 2, 286 (1970).
3. В.И.Гребенщикова, Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин
в печати / Радиохимия, 12, в.6 (1970) /.
4. В.И.Гребенщикова, Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин, Н.В.Черницкая
в печати / Радиохимия, 12, в.5 (1970) /.
5. В.И.Гребенщикова, Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин
в печати / Радиохимия, 12, в.5 (1970) /.
6. В.И.Гребенщикова, Р.В.Брызгалова, В.М.Рогозин
в печати / Радиохимия, 12, в.6 (1970) /.

Рогозин

Ротапринт Радиевского института им. В.Г.Хлопина

Заказ № М-12454 Тираж 200 экз. 19.X.1970г.

120 Бесплатно.