

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ НАСЫЩЕННЫМ РАСТВОРОМ И КРИСТАЛЛАМИ МОЛИБДЕНОВОКИСЛОГО НАТРИЯ

С. Г. БАБАЯН, С. С. ИСАХАНЫАН и Л. П. МЕДВЕДЕВА

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 3 X 1969

Исследован изотопный обмен между насыщенным раствором и кристаллами $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выделенными в процессе снятия пересыщения. Рассчитаны доли осадков, участвующих в изотопном обмене и свидетельствующих об установлении изотопного равновесия между твердой фазой и раствором в течение первых 10—15 минут процесса. Определена кинетика изотопного обмена между насыщенным раствором и кристаллогидратом. Рассчитана константа скорости изотопного обмена.

Высказано предположение о доминирующей роли кристаллизационной воды в процессах гетерогенного изотопного обмена.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 14.

Выявление роли и положения воды в структуре концентрированных растворов и кристаллогидратов находится в центре внимания широкого круга исследователей.

Достаточно важная информация о роли и положении воды в гетерогенных процессах может быть получена при исследовании способности свежеприготовленных кристаллов в насыщенном растворе к изотопному обмену. В наиболее общем случае реакции гетерогенного изотопного обмена нестабилизированной твердой фазы протекают при непосредственном участии диффузии, способствующей миграции обменивающихся ионов вглубь твердой фазы и перекристаллизации кристаллов. Как правило, во всех известных случаях в системах, не содержащих кристаллизационную воду, эти два процесса являются доминирующими [1].

Изотопный обмен может находиться в зависимости от температуры и в известной мере от концентрации обменивающихся ионов, но поскольку реакции изотопного обмена протекают при условии $E=0$ (E —энергия активации), то в конечном счете температурная и концентрационная зависимости сводятся к изменению факторов диффузии и перекристаллизации.

В случае кристаллогидратов к перечисленным факторам следует добавить влияние кристаллизационной воды. Роль и положение последней в структуре кристаллогидратов до последнего времени окончательно не выяснены, несмотря на обширный экспериментальный материал, посвященный вопросам квалификации (классические работы Бернала [2], Уэллса [3], Е. Грубера [4]) и участия воды в важнейших гетерогенных процессах [5].

В наиболее общем случае, учитывая специфические особенности исследуемой системы, можно предположить, что кристаллизационная вода, независимо от месторасположения в структуре кристаллогидрата (будь это аквакомплекс или анионный радикал, связанный с H_2O [6]), будет находиться в постоянном динамическом обмене с насыщенным раствором. В силу исключительной лабильности воды [7] могут облег-

читься процесс гетерогенного поверхностного обмена и диффузия обменивающихся ионов вглубь твердой фазы.

В настоящей работе исследовался изотопный обмен между насыщенным раствором и свежеприготовленными кристаллами $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

Кинетика гетерогенного изотопного обмена между насыщенным раствором Na_2MoO_4 и кристаллами исследовалась по методике, описанной нами ранее [8]. Готовились пересыщенные растворы Na_2MoO_4 концентрации 617 г/л ($v=100$ мл, $t=15^\circ$). Растворы последовательно переносились в термостатированный сосуд для определения растворимости и при интенсивном перемешивании ($n=800 \pm 100$ об/мин) снималось пересыщение на 50, 90 и 100%. После снятия пересыщения на заданную величину насыщенный раствор и кристаллы $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переносились на стеклянный фильтр № 2 и твердая фаза отсасывалась от маточного раствора. Отдельно готовился насыщенный активный, меченый радиоактивным изотопом натрия— Na^{22} , раствор Na_2MoO_4 (концентрация насыщения 544 г/л, $t=15^\circ$), переносился в сосуд для определения растворимости и термостатировался при перемешивании в течение 30 минут. После принятия насыщенным раствором температуры термостата в реакционный сосуд при интенсивном перемешивании вносилась твердая фаза. По истечении ~ 10 минут от начала процесса через определенные интервалы времени из реакционного сосуда отбирались пробы насыщенного раствора совместно с кристаллами. Пробы переносились на стеклянный фильтр № 3 и твердая фаза отсасывалась от маточного раствора. Маточный раствор использовался для определения содержания радиоактивного изотопа натрия. Концентрация насыщенного раствора в каждый момент времени τ фиксировалась титрованием 0,1 н раствором HCl . Ошибка эксперимента $\pm 5\%$.

Результаты опытов представлены на рисунках 1—3. С помощью экспериментальных данных рассчитаны доли осадков F , вступивших в обмен

$$F = \frac{R}{1 + R} \cdot \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (1)$$

где $R = X_\tau/X_p$; X_τ — количество радиоактивного вещества в твердой фазе, %; X_p — количество радиоактивного вещества в растворе, %; C_0 — общее количество обменивающегося иона; C_τ — количество обменивающегося иона в твердой фазе в момент времени τ . Результаты расчетов представлены в таблице.

Таблица

Значения доли осадков F , вступивших в изотопный обмен

Снятие пересыщения								
на 50%			на 90%			на 100%		
τ , мин	X_p , %	F	τ , мин	X_p , %	F	τ , мин	X_p , %	F
15	90,7	1,5	10	73,0	3,0	5	88,5	1,0
17	88,3	1,9	20	80,3	1,7	20	97,7	0,2
19	87,7	1,9	30	88,5	1,0	25	90,7	0,8
23	84,0	2,5	40	88,5	1,0	30	90,1	0,8
26	89,0	1,7	45	83,2	1,4	35	83,5	1,4
28	94,1	0,9	50	80,6	1,6	40	86,5	1,1
32	98,0	0,3	55	77,1	1,9	45	89,3	0,9
42	91,9	1,3	60	70,1	2,5	50	94,8	0,4
52	87,6	1,9	65	76,8	1,9	55	95,1	0,4
57	91,6	1,3	70	78,9	1,8	60	91,5	0,7
			75	84,6	1,3	65	89,9	0,9
						70	83,8	1,4
						75	84,2	1,3
						80	87,5	1,1
						85	88,1	1,0

Обсуждение результатов

Кинетика изотопного обмена исследовалась в условиях установления относительного изотопного равновесия между твердой фазой и насыщенным раствором. В изучаемом интервале времени трудно ожидать многократной перекристаллизации всей твердой фазы и, тем более, больших скоростей самодиффузии ионов натрия вглубь твердой фазы. Как правило, многократная перекристаллизация реализуется в случае быстрого выпадения всей твердой фазы плохо растворимой соли [9]. Даже в случае несовершенных структур изотопное равновесие путем самодиффузии ионов достигается в продолжение длительного времени, так как скорость самодиффузии в твердой фазе чрезвычайно малая величина, порядка $10^{-9} - 10^{-12}$ см²/сек [10]. Разумеется, малые скорости перекристаллизации и самодиффузии ионов не в состоянии обеспечить быстрое установление изотопного равновесия между твердой фазой и насыщенным раствором, наблюдаемого в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —насыщенный раствор. Действительно, как это видно из таблицы, доля осадка F , участвующая в изотопном обмене, уже по истечении первых 10—15 минут практически больше единицы. Некоторая разница в значениях F осадков, выделенных в разные моменты снятия пересыщения, видимо, объясняется тем, что при снятии пересыщения на 50 и 90% твердая фаза, характеризующаяся еще несовершенной структурой, сразу же вводилась в контакт с активным насыщенным раствором, тогда как при снятии пересыщения на 100% осадок предварительно стабилизировался в течение 40 минут.

Причину сложной зависимости X_t от τ (рис. 1—3) следует искать в таком факторе, который, не изменяя состава пересыщенного

раствора и гранулометрического состава твердой фазы, существенно способствует скорости установления изотопного равновесия. Таким фак-

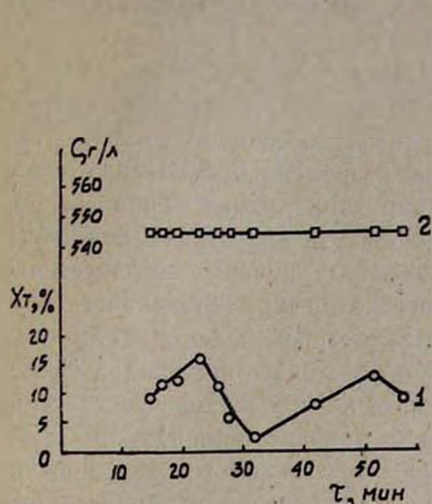


Рис. 1. 1 — Кинетика изотопного обмена между твердой фазой, выделенной при снятии пересыщения на 50%, и насыщенным раствором; 2 — результаты титрования насыщенного раствора Na_2MoO_4 .

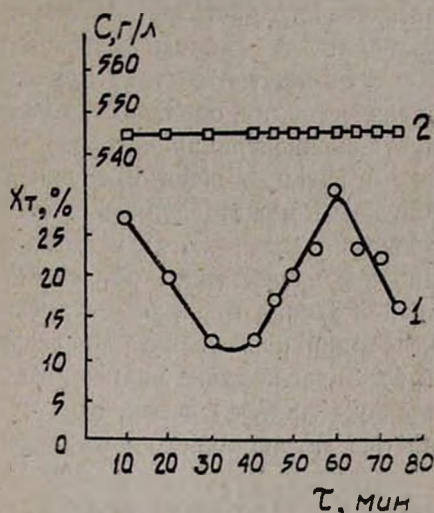


Рис. 2. 1 — Кинетика изотопного обмена между твердой фазой, выделенной при снятии пересыщения на 90%, и насыщенным раствором; 2 — результаты титрования насыщенного раствора Na_2MoO_4 .

тором, на наш взгляд, является участие в процессе временной акватации твердой фазы H_2O насыщенного раствора. Этот факт нами был установ-

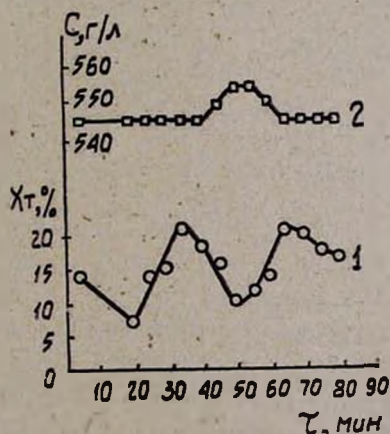


Рис. 3. 1 — Кинетика изотопного обмена между твердой фазой, выделенной при снятии пересыщения на 100% и насыщенным раствором; 2 — результаты титрования насыщенного раствора Na_2MoO_4 .

лен ранее при исследовании систем: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор [11], $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор [12] и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ — насыщенный раствор [13]. При добавлении к кристаллам указанных солей

насыщенного раствора системы чрезвычайно быстро выходят из состояния равновесия. Одновременная фиксация концентрации и активности насыщенного раствора позволила выявить причину квазипериодических колебаний X_T вблизи состояния равновесия.

В замкнутой системе при изотермических условиях такая картина реализуется при образовании химически активного промежуточного продукта, концентрация которого меняется периодически по времени [14].

В рассматриваемом случае причиной временной акватации твердой фазы может служить дополнительная координация ионов Na молекулами воды, когда у металла не достигнуто допустимое координационное число. Такое объяснение достаточно хорошо согласуется с точкой зрения Бернала о строении незогидратов [2]. Неизменность концентрации насыщенного раствора, за исключением одного экстремума (рис. 3), вследствие временного перехода некоторого количества H_2O в твердую фазу, очевидно, следует объяснить недостаточной чувствительностью титрационного метода регистрации концентрации Na_2MoO_4 .

Отрицательная связь, обусловленная стремлением гетерогенной системы к установлению термодинамического равновесия, приводит к постепенному затуханию амплитуды колебания (рис. 1—3). Связывая колебательный характер функции $X_T = F(\tau)$ с периодическим обогащением и обеднением кристаллов $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ водой насыщенного раствора, кривую зависимости X_T от τ можно рассматривать как суммарную из двух кривых: функции $X'_T = F'(\tau)$ (где X'_T — % изотопного обмена) и $X''_T = F''(\tau)$ (где X''_T — величина, равная приращению или убыли X'_T при изменении концентрации раствора, %).

Сложная зависимость X_T от τ хорошо описывается уравнением

$$X_T = F'(\tau) - d \cdot e^{-k_1 \cdot \tau} \cdot \cos \tau', \quad (2)$$

где d и k_1 — эмпирические постоянные (для кривой, представленной на рис. 3. $d = 6 \pm 1$; $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-8}$); $\tau' = \frac{2\pi}{\Delta\tau_p} \cdot \tau$ ($\Delta\tau_p$ — период функции, $\Delta\tau_p \approx 28$ мин). Следует отметить, что аналогичным уравнением описываются и кривые, представленные на рисунках 1 и 2. Но поскольку колебания X_T в зависимости от τ не периодичны, описание этих кривых удастся только в случае, если вместо τ оперировать приведенным временем τ'_n ($\tau'_n = \exp(d' \cdot \tau)$ [13]).

Второй член уравнения (2) имеет определенный физический смысл, так как связан с самой природой системы. При прочих равных условиях величины d и k_1 являющиеся мерой отклонения системы от состояния равновесия и показателем релаксации, указывают также на большую лабильность H_2O в гетерогенных процессах.

Воспользовавшись уравнением (2), с помощью экспериментальных данных легко рассчитать значения функции $X'_T = F'(\tau)$ (рис. 4). Кривая зависимости $X_{T_{теор}}$ от τ , представленная на рисунке 4, имеет ха-

ракетный для процессов гетерогенного изотопного обмена вид и достаточно хорошо описывается уравнением, выведенным для кинетики изотопного обмена (рис. 5) [8]

$$X_{\text{т.кор}} = \frac{k \cdot X_0}{1 + k} [1 - \exp(-k' \cdot \tau)], \quad (3)$$

где k — константа равновесия; k' — константа скорости реакции ($k' = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$); X_0 — концентрация обменивающегося иона в насыщенном растворе при $\tau = 0$.

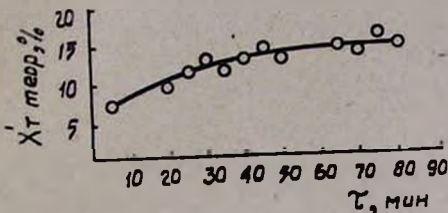


Рис. 4. Зависимость количества обменивающегося иона в твердой фазе от времени, подсчитанная с помощью уравнения (2).

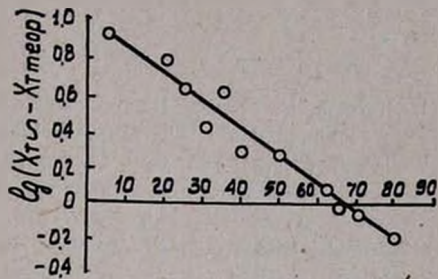


Рис. 5. Зависимость $\lg(X_{\text{т}} - X_{\text{т.теор}})$ от времени τ ; $X_{\text{т}}$ — количество обменивающегося иона в твердой фазе в момент установления равновесия, % ($X_{\text{т.}} = 15,0$).

Константа скорости реакции k' служит важной характеристикой кинетики гетерогенной реакции и позволяет судить о силе связи обменивающихся ионов в кристаллической структуре изучаемого кристаллогидрата. По аналогии с исследованными ранее кристаллогидратами можно предположить, что высокие скорости изотопного обмена достигаются преимущественно за счет большой лабильности кристаллизационной воды, которая, находясь в постоянном динамическом обмене с насыщенным раствором, играет доминирующую роль в процессе самодиффузии.

ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՄՈԼԻԲԴԵՆԱՏԻ ՀԱԳԵՑԱԾ ԼՈՒԽՈՒՅԹՆԵՐԻ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂ-ՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ ԻՋՈՏՈՊԱՅԻՆ ՓՈԽԱՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Ս. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Ս. ԻՍԱԽԱՆՅԱՆ և Լ. Պ. ՄԵԴԿԵԴՅԱՆ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. մ.

Հազեցած լուծույթում թարմ պատրաստված բյուրեղների իզոտոպային փոխանակման ընդունակության ուսումնասիրությամբ կարելի է ստանալ կարևոր տեղեկություններ հետերոգեն պրոցեսներում ջրի վիճակի և դերի մասին:

իզոտոպային փոխանակման կինետիկան ուսումնասիրվել է հազեցած լուծույթի և պինդ ֆազի միջև ստեղծված համեմատական իզոտոպային հավասարակշռության պայմաններում:

Ցույց է տրված, որ իզոտոպային փոխանակմանը մասնակցող նստվածքի քանակը 10—15 րոպեի ընթացքում գործնականորեն հավասար է մեկի:

Պրոցեսն արագացնող գործոն կարող է լինել պինդ ֆազի կողմից հազեցած լուծույթից ջրի ժամանակավոր ակվատացիան:

Որոշված է բյուրեղահիդրատների և հազեցած լուծույթի միջև իզոտոպային փոխանակման կինետիկան:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Валь, И. Боннер, Использование радиоактивности при химических исследованиях, Изд. ИЛ, Москва, 1954, стр. 36.
2. Дж. Д. Бернал, Усп. хим., 25, 643 (1956).
3. A. F. Wells, Quart. Revs. chem. Soc., 8, 380 (1954).
4. E. Gruner, Kolloid Zeitschr., 111, 31 (1848).
5. В. И. Семишин, ЖНХ, 8, 130 (1963).
6. D. R. Stranks, R. G. Wilkins, Chem. Revs., 57, 743 (1957).
7. S. Hunt, H. Taubb, J. Chem. Phys., 19, 602 (1952).
8. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 21, 81 (1968).
9. L. Harburg, J. Phys. Chem., 50, 190 (1946).
10. А. Полесицкий, А. Мури, ДАН СССР, 45, 283 (1944).
11. С. Г. Бабаян, А. М. Арутюнян, Радиохимия (в печати).
12. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, Л. П. Медведева, Радиохимия (в печати).
13. С. Г. Бабаян, С. С. Исаханян, Л. П. Медведева, Радиохимия (в печати).
14. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд. «Наука», Москва, 1967, стр. 431.