

# ИССЛЕДОВАНИЯ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ С ПЕРИОДАТОМ, ИОДАТОМ, НИТРИТОМ, НИТРАТОМ И СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Т.Ю. Дробчик, Р.Ш. Халиуллин, В.А. Невоструев

*Приведены результаты изучения сокристаллизации в системах  $KClO_4-KIO_3$ ,  $KClO_4-KNO_3$ ,  $KClO_4-KNO_2$ ,  $KClO_4-K_2SO_4$  и  $KClO_4-KIO_4$ . Во всех системах наблюдается образование твердых растворов замещения в пределах изученных концентраций. Показано, что в первых четырех системах примесные анионы равномерно распределены по кристаллам различной дисперсности. В системе же  $KClO_4-KIO_4$  примесь неравномерно распределена по фракциям различной дисперсности.*

## ВВЕДЕНИЕ

Широко известно, что большинство свойств кристаллов определяется наличием и концентрацией содержащихся в них примесей. Например, кристаллофосфоры на основе ЩГК представляют собой допированные чужеродными ионами кристаллы. Определяющая роль примесей связана с изменением дефектности кристалла и со способностью примесей эффективно «аккумулировать» на себе электронные возбуждения кристалла. С другой стороны, получающиеся из примесей при энергетическом воздействии продукты представляют из себя либо окисленную, либо восстановленную в результате одноэлектронных реакций форму исходного иона, т.е. сами примеси и генерируемые ими дефекты являются эффективным акцептором либо электронов, либо дырок.

По изложенной причине введение чужеродных ионов в решетку кристаллов стало одним из эффективных способов изучения элементарных процессов с участием электронных возбуждений при радиолизе кристаллических веществ. При этом важно знать способ вхождения примеси и её распределение в решетке кристалла-хозяина.

В настоящей работе представляются результаты исследований сокристаллизации следующих систем: перхлорат калия – периодат калия, перхлорат калия – иодат калия, перхлорат калия – нитрит калия, перхлорат калия – нитрат калия, перхлорат калия – сульфат калия. Указанные системы были получены для изучения влияния различных примесных анионов на радиационно-химические процессы в кристаллических перхлоратах щелочных металлов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Перхлорат калия и нитрат калия марки «Ч» использовались после трехкратной пере-

кристаллизации из дистиллированной воды. Сульфат калия марки «хч», иодат калия марки «осч», нитрит калия марки «чда» применялись без дополнительной обработки.

Периодат калия был получен окислением иодата калия персульфатом калия в щелочной среде [1]. Полученный периодат калия после трехкратной перекристаллизации был идентифицирован методом рентгенофазового анализа. Стехиометричность периодата калия была проверена с помощью определения содержания калия методом пламенной фотометрии (рассчитано – 17,00 %, найдено – 16,74 %). Наличие и количество примеси иодата в периодате проверялось по методу Белчера-Тауншенда. Примесь присутствует в трижды перекристаллизованном периодате в количестве  $0,5\%$  методом сокристаллизации при медленном охлаждении в сосуде Дьюара насыщенных при  $60^\circ\text{C}$  по основному веществу растворов. Предварительно нагретые до  $\sim 90-96^\circ\text{C}$  растворы остывали до комнатных температур со средней скоростью  $\sim 1^\circ\text{C}/\text{час}$  и затем система «осадок-раствор» выдерживалась в течение трех недель. В качестве затравки в раствор были опущены полоски тефлоновой пленки в случае системы  $KClO_4-KIO_4$  и полоски кальки в случаях остальных систем. Полученные кристаллы отделялись от маточного раствора и подвергались трехкратной промывке (первая - насыщенным раствором  $KClO_4$ , вторая и третья - дистиллированной водой) для удаления поверхностно сорбированной примеси. Определение количества периодат-иона, вошедшего в решетку  $KClO_4$ , проводилось на основе собственного светопоглощения данного аниона в водных растворах [2]. Максимальное содержание  $KIO_4$  в исследованных образцах  $1,25 \cdot 10^{-3}$  моль/г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРХЛОРАТА КАЛИЯ С ПЕРИОДАТОМ, ИОДАТОМ, НИТРИТОМ, НИТРАТОМ И СУЛЬФАТОМ КАЛИЯ

Таблица

Результаты изучения сокристаллизации в системах  $KClO_4-X$

X	$K_2SO_4$	$KIO_4$	$KIO_3$ $10^{-4}$	$KNO_3$ $10^{-3}$	$KNO_2$ $10^{-3}$
$K_1$ (крупные)	$0,44 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,20$	*	$4,18 \pm 0,22$
$K_2$ (средние)	$0,42 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,06$	$3,24 \pm 0,25$	*	$4,24 \pm 0,14$
$K_3$ (мелкие)	$0,46 \pm 0,05$	$1,01 \pm 0,05$	$2,84 \pm 0,23$	*	$4,14 \pm 0,23$
$K_{\text{среднее}}$ (**)	$0,46 \pm 0,04$		$3,00 \pm 0,20$	$8,7 \pm 0,5$	$4,11 \pm 0,24$
$C_{\text{макс.}}$ (***)	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$

Примечание \* - экспериментальные данные отсутствуют; \*\* - значение  $K_{\text{среднее}}$  получено при объединении результатов для трех фракций в один массив данных; \*\*\* - максимальное изученное содержание примеси в образцах, моль/г

Концентрацию иодат-ионов определяли спектрофотометрически после восстановления его иодидом [3].

Максимальное содержание  $KIO_3$  в исследованных образцах  $3,5 \cdot 10^{-7}$  моль/г.

Концентрацию нитрита в образцах определяли спектрофотометрически по реакции диазотирования сульфаниловой кислоты с последующим образованием путем взаимодействия с фенолом дифениламиноазо-бензосульфокислоты [3]. Максимальное содержание  $KNO_2$  в исследованных образцах  $2,2 \cdot 10^{-5}$  моль/г.

Концентрацию  $NO_3^-$  определяли спектрофотометрически по реакции нитрата с 1,2,4-фенолдисульфокислотой с образованием нитропроизводного желтого цвета [3]. Максимальное содержание  $KNO_3$  в исследованных образцах  $6,8 \cdot 10^{-3}$  моль/г.

Содержание сульфата определяли спектрофотометрически хроматометрическим методом [4]: осаждали сульфат бария хроматом бария и измеряли интенсивность окраски соединения, образуемого хромат-ионом с дифенилкарбазидом. Максимальное содержание  $K_2SO_4$  в исследованных образцах  $4,7 \cdot 10^{-5}$  моль/г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее считалось, что распределение примеси как в мелких, так и в крупных кристаллах однородно и в экспериментах использовались образцы разной дисперсности: в экспериментах по ЭПР – крупные кристаллы, в химическом анализе – мелкодисперсные кристаллы.

Для проверки гипотезы однородности полученные кристаллы были разделены по массе (размерам) на три фракции. К первой

фракции относились кристаллы с массой от 30 мг, ко второй – кристаллы с массой от 10 до 30 мг, к третьей – кристаллы с массой менее 10 мг. Для каждой фракции отдельно определялось содержание примеси.

Для определения коэффициента сокристаллизации в нашей работе использовалось уравнение Хлопина [5]:

$$C_{\text{кр}} = K \cdot C_{\text{р-р}},$$

где  $C_{\text{р-р}}$  – концентрация примеси относительно перхлората в исходном растворе, моль/г;

$C_{\text{кр}}$  – концентрация примеси в кристалле, моль/г,

$K$  – коэффициент сокристаллизации.

Полученные результаты анализа как для отдельных фракций, так и для совокупности результатов каждой из изученных систем, обрабатывались по методу наименьших квадратов в координатах  $C_{\text{кр}} - C_{\text{р-р}}$  для определения коэффициента сокристаллизации.

Коэффициенты сокристаллизации для первой, второй и третьей фракции ( $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ ), а также средние значения ( $K_{\text{ср}}$ ) представлены в таблице. Как видно из этих данных, в системах  $KClO_4-KIO_3$ ,  $KClO_4-KNO_2$  и  $KClO_4-K_2SO_4$  значения  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$  совпадают в пределах ошибки анализа, что свидетельствует о равномерном (в пределах ошибки эксперимента) распределении примесных ионов по трем фракциям в указанных системах.

В случае же системы  $KClO_4-KIO_4$  значение  $K_3$  в пять раз больше  $K_1$ , так что фракционный подход к отбору образцов в данном случае необходим.

При изучении сокристаллизации для системы  $KClO_4-KNO_3$  был установлен сложный характер сокристаллизации. Кривая сокристаллизации состоит из двух участков. На начальном участке с концентрацией  $NO_3^-$  в

кристалле до  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/г коэффициент сокристаллизации составил  $(8,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$ . Данные о сокристаллизации в совокупности со спектрами ЭПР примесных ПЦ  $\text{NO}_3$ , образующихся при облучении [6], позволяют утверждать, что нитрат-ионы замещают перхлорат-анионы в узлах кристаллической решетки. При дальнейшем увеличении концентрации нитрата в образцах по непостоянству коэффициента кристаллизации предположено нарушение гомогенности системы, связанное с искажением перхлоратных структур и образованием нитратных. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа. Следовательно, в изученной области концентраций нитрат-иона в  $\text{KClO}_4$  образуются ограниченные сверху твердые растворы замещения. Во фракциях примесь с концентрацией до  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/г распределена равномерно в матрице перхлората.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные результаты показывают, что в системах  $\text{KClO}_4\text{-KIO}_3$ ,  $\text{KClO}_4\text{-KNO}_3$ ,  $\text{KClO}_4\text{-KNO}_2$  и  $\text{KClO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  в пределах указанных в таблице содержаний примесных анионов наблюдается образование твердых растворов замещения и равномерное распределение примеси по кристаллам различной дисперсности. В системе же  $\text{KClO}_4\text{-KIO}_4$ , где также образуется твердый раствор замещения, примесь неравномерно распределена по фракциям различной дисперсности: чем больше размер кристалла, тем меньше содержание примеси в нем. Одна из главных

причин отличия поведения последней системы от других изученных вероятнее всего заключается в том, что только в данном случае растворимость вещества примеси меньше растворимости вещества матрицы: произведение растворимости  $\text{KClO}_4$  равно  $1,1 \cdot 10^{-2}$ , а  $\text{KIO}_4$  –  $8,3 \cdot 10^{-4}$ . Во всех же остальных системах растворимость примеси больше растворимости  $\text{KClO}_4$  при одинаковых условиях.

Таким образом, при изучении радиационно-химических процессов в данных твердых растворах можно рассматривать их как гомогенные системы.

*Работа выполнена при поддержке гранта 015.06.01.19*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: Химия, 1974. – 408с.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 624с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1965. – 976с.
4. Большой практикум по физиологии растений / Под. ред. Б.А. Рубина. – М.: Высш. школа, 1978. – 408 с.
5. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1967. – 150с.
6. Баннов С.И., Невоструев В.А., Хисамов Б.А., Миклин М.Б., Халиуллин Р.Ш. Связь параметров спектра ЭПР радикала  $\text{NO}_3$  с симметрией нитрат-иона в облученных кристаллических матрицах // ХВЭ, – 1992. – Т.26, №4. – С.324-327.