

УДК 621.039.337

## ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА МАГНИЯ В ПРОЦЕССЕ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

О. С. Андриенко<sup>1</sup>, Н. Б. Егоров<sup>2</sup>, И. И. Жерин<sup>2</sup>, Д. В. Индык<sup>2</sup>, М. А. Казарян

*Исследовано изменение изотопного состава Mg при зонной перекристаллизации  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Показано, что обогащение по легкому изотопу  $^{24}Mg$  происходит на том конце кристалла, к которому движется зона перекристаллизации. Изотопы  $^{25}Mg$ ,  $^{26}Mg$  концентрируются в начальной зоне кристаллизации. При воздействии на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока коэффициент разделения увеличивается. Проведено сравнение полученных данных с данными по разделению изотопов магния другими физико-химическими методами.*

Зонная перекристаллизация, часто называемая зонной плавкой, применяется для глубокой очистки веществ и получения их в монокристаллическом виде. Так как зонной перекристаллизацией можно разделять вещества с очень близкими свойствами, а изотопы с низким содержанием можно с известной долей приближения рассматривать как своеобразную примесь к основному изотопу, то существует возможность изменения соотношения стабильных изотопов в солях и металлах под влиянием зонной перекристаллизации.

В литературе имеются работы по применению зонной перекристаллизации для разделения  $H_2O$  и  $D_2O$  [1, 2]. В настоящей работе исследовано изменение изотопного состава магния при зонной перекристаллизации его хлорида кристаллогидрата ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ).

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы СО РАН.

<sup>2</sup>Томский политехнический университет.

Магний имеет три изотопа  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  в соотношении 78.60%, 10.11% и 11.29% [3], при этом  $^{24}\text{Mg}$  можно рассматривать как основной изотоп, а изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  как примесь к основному изотопу.

Целью работы являлось исследование разделения изотопов магния в процессе зонной перекристаллизации  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и выявление факторов, интенсифицирующих этот процесс.

Исследования проводили на образцах  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  квалификации "чда" длиной 100 мм и диаметром 3 мм. Образцы готовились следующим образом. Кристаллогидрат хлорида магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  нагревали до полного его расплавления и наполняли им стеклянную трубку, после чего трубку запаивали с обеих сторон.

При исследовании влияния постоянного тока на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе зонной перекристаллизации концы образцов соединяли платиновыми электрическими контактами с источником постоянного тока ТЕС-42 (НТР 15.10). На электроды подавалось напряжение, равное 50 В, вызывающее в электрической цепи постоянный ток силой 1.3 мА. Движение расплавленной зоны вдоль образца осуществлялось передвижением образца через неподвижные нагреватели.

Опыты проводили на установке, имеющей пять зон нагрева и охлаждения. В качестве нагревательных элементов использовалась нихромовая проволока. Плавление  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в условиях эксперимента происходило полностью без присутствия донной фазы. Температура зоны расплава поддерживалась в диапазоне  $120 \pm 1^\circ\text{C}$ , что обеспечивало расплавление участка соли по высоте слитка на 3...4 мм. Охлаждение расплава было естественно-воздушным. Температура зоны охлаждения составляла  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

При исследовании влияния магнитного поля на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в процессе зонной перекристаллизации использовали постоянные магниты с напряженностью магнитного поля 0.3 Тл. Напряженность магнитного поля измеряли при помощи датчика Холла.

После опыта стеклянная трубка обрезалась с концов по 10 мм, образцы  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  вынимали и направляли на анализ. Предварительные исследования показали, что при зонной перекристаллизации на границах образца  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  происходит изменение изотопного состава только по магнию, поэтому во всех экспериментах определялся изотопный состав магния. Анализ выполнялся методом масс-спектрометрии на изотопном масс-спектрометре МХ-1301Т.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$  концентрируются в начальной зоне кристаллизации, а изотоп  $^{24}\text{Mg}$  перемещает-

ся вместе с зоной расплава и концентрируется в конечной зоне кристаллизации. Данное наблюдение можно объяснить тем, что изотоп  $^{24}\text{Mg}$  обладает большей диффузионной подвижностью и соответственно способен перемещаться в большей степени, чем изотопы  $^{25}\text{Mg}$  и  $^{26}\text{Mg}$ .

Экспериментально были получены образцы при различном количестве ступеней кристаллизации и с разной скоростью перемещения зоны расплава. На рис. 1 показано изменение соотношения изотопов  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  ( $^{25}\text{Mg}$ ) в начальной зоне перекристаллизации в образцах с разным количеством ступеней.

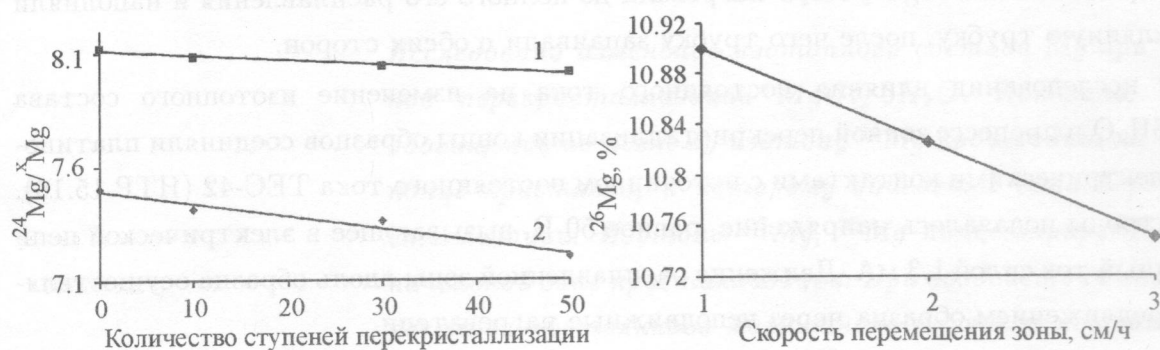


Рис. 1. Изменение соотношения изотопов  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  ( $^{25}\text{Mg}$ ) в образцах с разным количеством ступеней зонной перекристаллизации в начальной зоне: 1)  $^{24}\text{Mg}/^{25}\text{Mg}$ ; 2)  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ .

Рис. 2. Изменение содержания изотопа  $^{26}\text{Mg}$  в начальной зоне кристаллизации при разной скорости перемещения зоны после 30 ступеней кристаллизации.

На рис. 2 показано изменение содержания изотопа  $^{26}\text{Mg}$  в начальной зоне перекристаллизации при различной скорости перемещения зоны расплава. Из экспериментальных данных следует, что с увеличением числа ступеней перекристаллизации и с уменьшением скорости движения слитка степень разделения изотопов магния увеличивается.

На рис. 3 показано изменение изотопного состава магния по длине слитка  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  после 30 ступеней зонной перекристаллизации со скоростью перемещения зоны расплава 3 см/ч. Известно [4], что в случае зонной плавки примеси концентрируются на участке, составляющем примерно 1/3 от длины слитка при небольших количествах ступеней перекристаллизации. В данном случае как обогащение по  $^{24}\text{Mg}$ , так и обеднение по  $^{26}\text{Mg}$  не локализованы вблизи концов образца  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а занимают области протяженностью примерно 2/3 его длины. Это указывает, что поведение изотопов и примесей при зонной перекристаллизации различно [4]. Так как в качестве

объекта исследования используется соединение, содержащее в своем составе воду, то такое различие в поведении изотопов и примесей может быть связано с тем, что на процесс распределения изотопов магния при перекристаллизации накладывается процесс ионной сольватации (гидратации), которая может сдерживать диффузию ионов и препятствовать разделению изотопов.

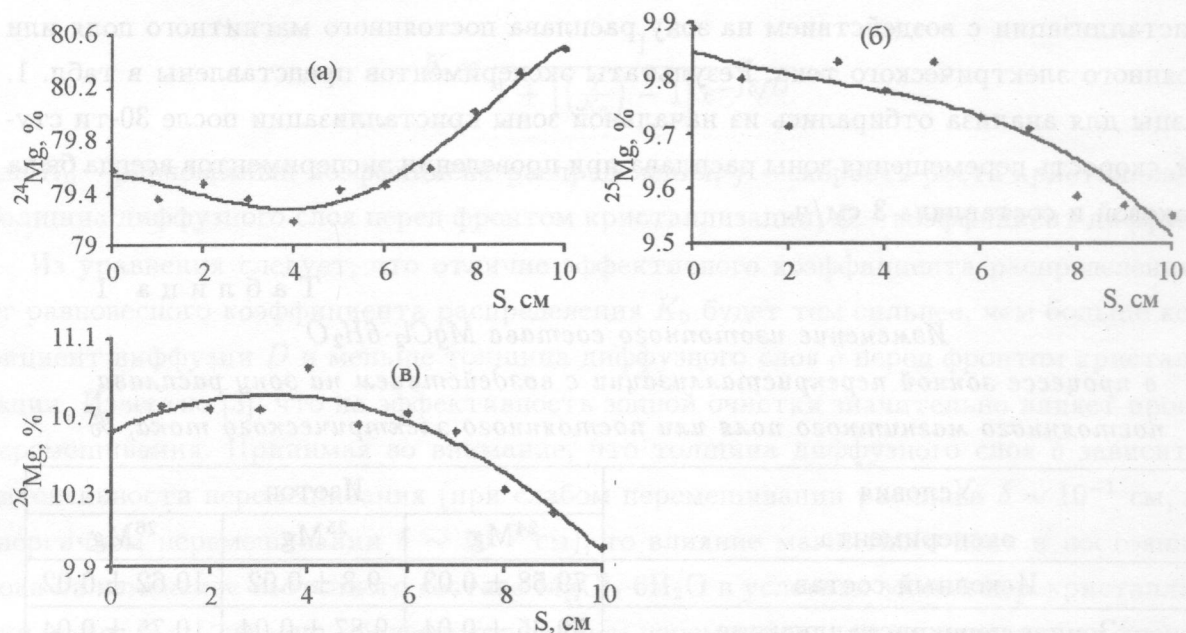


Рис. 3. Изменение изотопного состава магния по длине слитка  $S$ : (а)  $^{24}\text{Mg}$ ; (б)  $^{25}\text{Mg}$ ; (в)  $^{26}\text{Mg}$ .

Как известно [5], сольватация ионов в растворе определяется характером и соотношением всех видов взаимодействий в растворе – ион-ионных, ион-молекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Для ионных систем сольватационные вклады оцениваются в результате рассмотрения следующих процессов: 1) образования полости в растворителе (вклад взаимодействий, зависящих от размера иона); 2) перехода в полость незаряженной частицы, изоэлектронной по отношению к иону; 3) перераспределения электронной плотности между ионом и молекулами растворителя (вклад от других взаимодействий, зависящих от заряда иона).

По-видимому, наибольший вклад в сдерживание диффузии ионов магния дает их взаимодействие с молекулами воды, т. е. химическая составляющая гидратации. Это связано с тем, что молекула  $\text{H}_2\text{O}$  является электродонором и осуществляет донорно-акцепторное взаимодействие с ионами магния преимущественно по механизму катион –

растворитель. При незначительном содержании молекул  $H_2O$  (как видно из химической формулы, в кристаллогидрате хлорида магния присутствует шесть молекул  $H_2O$ ) все они или их большая часть будет координироваться к иону магния. При этом радиус образующейся частицы будет больше радиуса иона и соответственно диффузия ионов уменьшится, что будет оказывать влияние на процесс разделения изотопов.

В работе проведено исследование разделения изотопов магния методом зонной перекристаллизации с воздействием на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Образцы для анализа отбирались из начальной зоны кристаллизации после 30-ти ступеней, скорость перемещения зоны расплава при проведении экспериментов всегда была одинаковой и составляла 3 см/ч.

Т а б л и ц а 1

Изменение изотопного состава  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 

в процессе зонной перекристаллизации с воздействием на зону расплава постоянного магнитного поля или постоянного электрического тока, %

Условия эксперимента		Изотоп		
		$^{24}Mg$	$^{25}Mg$	$^{26}Mg$
Исходный состав		$79.58 \pm 0.03$	$9.8 \pm 0.02$	$10.62 \pm 0.02$
Зонная перекристаллизация		$79.35 \pm 0.04$	$9.87 \pm 0.04$	$10.75 \pm 0.04$
Зонная перекристаллизация + магнитное поле (0.3 Тл)		$79.26 \pm 0.04$	$9.83 \pm 0.04$	$10.89 \pm 0.03$
Зонная перекристаллизация + постоянный ток (1.3 мА) (стрелкой указано направление движения зоны)	— → +	$79.2 \pm 0.02$	$9.63 \pm 0.05$	$11.19 \pm 0.03$
	+ → —	$79.31 \pm 0.05$	$9.84 \pm 0.03$	$10.82 \pm 0.05$

Как видно из данных таблицы, коэффициенты разделения увеличиваются как при воздействии постоянного магнитного поля, так и при воздействии постоянного электрического тока. Наибольшее влияние на разделение изотопов магния оказывает постоянный электрический ток, проходящий во время кристаллизации через слиток. Увеличение изотопного обогащения (обеднения) наблюдается при направлении движения зоны расплава от отрицательного электрода к положительному. При смене полярности тока с — → + на + → — происходит лишь незначительное увеличение эффекта разделения изотопов.

Следует также отметить, что в присутствии постоянного электрического тока наблюдается большее перемещение изотопа  $^{25}\text{Mg}$  с зоной расплава, чем при обычной зонной перекристаллизации.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Согласно [4], для определения эффективного коэффициента распределения можно использовать выражение Бартона, Прима и Сликтера:

$$K = \frac{1}{1 + \left[ \left( \frac{1}{K_0} \right) - 1 \right] e^{-f\delta/D}},$$

где  $K_0$  – равновесный коэффициент распределения,  $f$  – скорость роста кристаллов,  $\delta$  – толщина диффузного слоя перед фронтом кристаллизации,  $D$  – коэффициент диффузии.

Из уравнения следует, что отличие эффективного коэффициента распределения  $K$  от равновесного коэффициента распределения  $K_0$  будет тем сильнее, чем больше коэффициент диффузии  $D$  и меньше толщина диффузного слоя  $\delta$  перед фронтом кристаллизации. Известно [3], что на эффективность зонной очистки значительно влияет процесс перемешивания. Принимая во внимание, что толщина диффузного слоя  $\delta$  зависит от интенсивности перемешивания (при слабом перемешивании расплава  $\delta \sim 10^{-1}$  см, при энергичном перемешивании  $\delta \sim 10^{-3}$  см), то влияние магнитного поля и постоянного тока на изменение изотопного состава  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в условиях зонной перекристаллизации может быть связано с более интенсивным перемешиванием расплава перед фронтом кристаллизации.

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты разделения  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ ,  
полученные с использованием различных физико-химических методов

Метод разделения	Коэффициент разделения
Амальгамный [7]	1.022
Вакуумная перегонка [8]	1.034
Экстракция краун-эфирами [9]	1.0017
Зонная перекристаллизация	1.004

Кроме этого, в случае комбинации действия зонной перекристаллизации и постоянного тока, на увеличение коэффициента разделения может оказывать влияние электроперенос [6]. Перемещаться с зоной расплава, в первую очередь, будут легкие изотопы

из-за их сравнительно высокой диффузионной подвижности. Это позволяет сделать вывод о том, что уменьшение концентрации  $^{25}\text{Mg}$  в начальной зоне кристаллизации при наложении тока связано с явлением электропереноса.

В табл. 2 приведены коэффициенты разделения изотопов магния  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  полученные с использованием различных физико-химических методов и коэффициент разделения, полученный в данной работе.

Коэффициент разделения  $\alpha$  находили из соотношения:

$$\alpha = \beta_{\text{Mg}^{24}} / \beta_{\text{Mg}^{26}(\text{Mg}^{25})},$$

где  $\beta_{\text{Mg}^{24}}$  и  $\beta_{\text{Mg}^{26}}$  ( $\beta_{\text{Mg}^{25}}$ ) – соответственно коэффициент обогащения  $^{24}\text{Mg}$  и коэффициент обеднения  $^{26}\text{Mg}$  в нижней части образца.

Коэффициент обогащения (обеднения)  $\beta$  находили по уравнению:

$$\beta = \frac{y}{1-y} / \frac{x}{1-x},$$

где  $x$  и  $y$  – содержание изотопов  $^{24}\text{Mg}$  ( $^{26}\text{Mg}$ ) в нижней части образца и в исходном образце.

Таким образом, в работе показано, что при зонной перекристаллизации  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  легкий изотоп  $^{24}\text{Mg}$  перемещается с зоной расплава. С увеличением числа ступеней перекристаллизации и с уменьшением скорости перемещения зоны расплава эффект разделения изотопов магния увеличивается. Обогащенные области занимают примерно 2/3 исходного материала. Коэффициент разделения  $^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$  при зонной перекристаллизации равен 1.004.

При воздействии на зону расплава постоянного магнитного поля (0.3 Тл) или постоянного электрического тока (1.3 А) коэффициент обогащения для  $^{26}\text{Mg}$  увеличивается в первом случае в  $\sim 2$  раза, во втором в  $\sim 4$  раза. Наибольшая величина изотопного обогащения (обеднения) наблюдается при направлении движения зоны расплава от отрицательного электрода к положительному.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Е. Херингтон. *Зонная плавка органических веществ* (Мир, М., 1965).
- [2] Н. А. Smith, С. О. Thomas. *J. Phys. Chem.* **63**, 445 (1959).
- [3] А. И. Бродский. *Химия изотопов* (Изд-во АН СССР, М., 1957).
- [4] В. Пфанн. *Зонная плавка* (Мир, М., 1970).

- [5] Г. А. Крестов, П. П. Новослов, И. С. Перельгин и др. *Ионная сольватация* (Наука, М., 1987).
- [6] В. Б. Фикс. *Ионная проводимость в металлах и полупроводниках (электроперенос)* (Наука, М., 1969).
- [7] А. В. Кравченко, В. С. Рылов. Журнал физической химии **37**(4), 910 (1963).
- [8] Ю. И. Пугачев, В. С. Рылов. Журнал физической химии **37**(3), 691 (1963).
- [9] А. В. Левкин, В. В. Басмапов, С. В. Демин, А. Ю. Цивалзе. Журнал физической химии **64**(5), 1376 (1990).

Поступила в редакцию 6 октября 2007 г.