

ПРОЦЕССЫ СОСОЗДАНИЯ



РАДИОНУКЛИД без носителя

ИНДИКАТОРНЫЕ количества

- *Радионуклид без носителя* – ультрамалые количества радионуклида в определенной химической форме, которые не содержат стабильных изотопов того же элемента в той же химической форме.
- *Индикаторные количества* – ультрамалые количества радионуклидов, присутствие которых устанавливают по радиоактивному излучению.

МИКРО- и МАКРО-компонент

Микрокомпонент – соединение, содержащееся в изучаемой системе в малых (индикаторных) количествах. Если в системе наряду с микрокомпонентом содержится в относительно больших количествах другое соединение, то его называют *макрокомпонентом*.

- Растворитель или газ-носитель не принято называть макрокомпонентом.
- Считают, что концентрация макрокомпонента должна быть велика настолько, что бы его содержание можно было определить достаточно точно обычными аналитическими методами.
- Термодинамически микрокомпонентом считают вещество, присутствие которого в системе не вызывает изменения коэффициента термодинамической активности макрокомпонента
- Верхняя граница значений молярной доли, ниже которой примесное вещество можно считать микрокомпонентом, в разных системах варьирует от 1 до $10^{-10}\%$ и менее.

ПРОЦЕССЫ соосаждения

Предположим, что в системе, представляющей собой раствор (расплав) или пар, содержащий один микрокомпонент и один макрокомпонент, начинает формироваться твердая фаза макрокомпонента, например, в ходе химической реакции. Так как содержание микрокомпонента очень мало, то он не может образовать собственную твердую фазу. Тем не менее практически всегда наблюдается увлечение микрокомпонента формирующимся осадком макрокомпонента – *соосаждение*.

Соосаждение – перенос микрокомпонента (радионуклида) из газовой или жидкой фазы в твердую фазу, образуемую макрокомпонентом (носителем).

КЛАССИФИКАЦИЯ процессов соосаждения

- Соосаждение с *изотопным* носителем – механизм переноса микрокомпонента в твердую фазу - **ИЗОТОПНЫЙ обмен**;
- соосаждение со *специфическим* носителем - механизм переноса – совместная кристаллизация (сокристаллизация)
 - объемное распределение микрокомпонента
- соосаждение с *неспецифическим* носителем – механизм внедрения – вторичная обменная адсорбция – распределение в приповерхностном слое осадка

Во всех случаях радионуклид выступает в роли **микрокомпонента**, носитель – **макрокомпонент**.

СООСАЖДЕНИЕ с ИЗОТОПНЫМИ НОСИТЕЛЯМИ

СООСАЖДЕНИЕ с изотопными носителями – основано на идентичности свойств и поведения изотопов средних и тяжелых элементов

Механизм переноса микрокомпонента – **гетерогенный изотопный обмен**



Необходимое условие применимости метода – достижение изотопного равновесия, т.е. тождественности изотопного состава различных форм элемента. Это условие обеспечивается переводением радионуклида и носителя в одинаковую химическую форму..

Главная закономерность процессов соосаждения с изотопным носителем: молярные доли микро- и макрокомпонента, перешедших в твердую фазу, равны молярной доле носителя, переходящего в твердую фазу (одинаковый состав фаз)

Характерные особенности:

- избирательность в отношении данного элемента и неизбирательность в отношении его отдельных изотопов;
- независимость процесса от концентрации радионуклида, состава раствора, условий образования твердой фазы, температуры, давления и т.д.
- невозможность отделения микрокомпонента от изотопного носителя.

ОБЛАСТИ применения изотопных носителей (1)

Идентификация радионуклидов– установление принадлежности радионуклида определенному элементу в очень широких пределах концентраций (до 10^{-18} М) Использование изотопных носителей сыграло важную роль в открытии изотопии элементов, ядерной изомерии искусственных радиоактивных ядер, искусственной радиоактивности, делении тяжелых ядер и т.д.

Определение качественного и количественного состава смеси радионуклидов, образующихся в результате сложных ядерных процессов (реакции деления, глубокого отщепления).

Определение качественного состава

- введение в исследуемую систему изотопных носителей всех предполагаемых радионуклидов,
- выделение всех химических форм, характерных для данного элемента,
- глубокая очистка этих соединений.

Доказательством принадлежности данного радионуклида элементу-носителю является постоянство массовой активности выделенных соединений на нескольких последовательных ступенях очистки.

Области применения изотопных носителей (2)

Определение количественного состава - Выход РАН определяют измерением радиоактивности выделенной части носителя с последующим пересчетом на введенное количество носителя.

Определение химических форм радионуклида (например, ^{51}Cr может стабилизироваться либо в 3-х, либо в 6-валентном состоянии. Добавлением в качестве носителей соединений хрома (III) и хрома (VI), последующее их разделение и очистка позволяет установить выход этих форм хрома

СОСОЗДАНИЕ со специфическими носителями

Механизм переноса микрокомпонента в твердую фазу - **изоморфная сокристаллизация**.

Сокристаллизация – соосаждение с кристаллическими осадками, при котором микрокомпонент распределяется по всему объему твердой фазы, участвуя в построении кристаллической решетки макрокомпонента.

Изоморфизм - свойство элементов замещать друг друга в кристаллической структуре при условиях:

- одинакового типа химической формы соединений (например, для формы – MBO_4 могут быть соединения, в которых
 - одинаковая сумма зарядов, и одинаковое их распределение по атомам SrSO_4 - BaSO_4 – *изоморфизм 1-ого рода*;
 - одинаковая сумма зарядов, но разное их распределение по атомам SrSO_4 - KClO_4 – *изоморфизм 2-ого рода*;
 - разные и сумма зарядов, и их распределение по атомам (одинаковый только тип формы - SrSO_4 - KBF_4 – *изоморфизм 3-ого рода*;для изоморфизма 2 и 3 рода характерна нижняя граница смешиваемости - т.е. наличие концентрации микрокомпонента, ниже которой смешанные кристаллы не образуются
- одинакового типа кристаллической решетки
- близости размеров замещающих друг друга структурных единиц
- близости характера химической связи, составляющих кристалл структурных единиц (атомов, простых и сложных ионов, молекул).

Изовалентный и гетеровалентный изоморфизм

Изовалентный – взаимозамещение одинаково заряженных ионов разных химических элементов в эквивалентных позициях в данной кристаллографической системе. Включает:

- собственно изоморфизм (первого рода);
- изодиморфизм (принудительный изоморфизм) – явление изоморфной сокристаллизации компонентов, обладающих **разными** кристаллическими структурами. При этом микрокомпонент встраивается в кристаллическую решетку макрокомпонента

изодиморфными являются вещества, одно из которых имеет неустойчивую форму, изоструктурную другому веществу, т.е. в этом случае два вещества по отдельности кристаллизуются в различных кристаллических модификациях, а при совместном присутствии способны давать смешанные кристаллы.

ИЗОМОРФИЗМ

Пример: макро $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (моноклинная система) – микро PbCl_2 (ромбическая система)². Для изодиморфизма характерна верхняя граница смешиваемости - т.е наличие концентрации микрокомпонента ($\sim 0,1\%$ мольн.), с которой изоморфное соосаждение не происходит

Изовалентный изоморфизм не сопровождается изменением общего числа частиц в кристаллической структуре. *Изовалентный изоморфизм* лежит в основе образования истинных смешанных кристаллов.

Гетеровалентный изоморфизм – взаимозамещение неодинаково заряженных ионов разных химических элементов. Может происходить как без изменения, так и с изменением числа частиц в кристаллической структуре при обязательном условии баланса (компенсации) зарядов. Лежит в основе образования *аномальных смешанных кристаллов и кристаллов Гримма*. Такие кристаллы (в отличии от I рода) имеют нижнюю границу смешиваемости

Системы с образованием смешанных кристаллов

Тип смешанных кристаллов и их признаки	Примеры систем	Примечание
<p><u>Истинные</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - одинаковая валентность; - однотипные химические формулы; - близкие молекулярные объемы 	<p>Ra – Ba(NO₃)₂ – H₂O Ra – BaC₂O₄ – – 6,5М раствор NaCl Pb – Ba(IO₃)₂ – H₂O Mn – Co(NO₃)₂ · 7H₂O – H₂O</p>	–
<p><u>Гриммовские</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - одинаковые кристаллические решетки; - разная химическая природа 	<p>BaSO₄ – KMnO₄ BaCrO₄ – KMnO₄ PbClO₄ – BaSO₄ CaCO₃ – NaNO₃</p>	–
<p><u>Аномальные</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - близкие кристаллические решетки; - нет химического сходства: а) с нижней границей смешиваемости (10⁻³ – 10⁻⁹ М) б) без нижней границы смешиваемости (до 10⁻⁹ М) 	<p>NH₄Cl – FeCl₃ – H₂O LaF₃ – ThF₄ – H₂O LaF₃ – RaF₂ – H₂O</p> <p>Ферроцианиды тяжелых металлов (Fe, U, Zr и др.) – ферроцианиды щелочных металлов Pu⁴⁺ – La₂(C₂O₄)₃ – H₂O K₂SO₄ – Ce³⁺ (La³⁺, Y³⁺, Am³⁺, Pu⁴⁺, Zr⁴⁺) – – 0,5М HNO₃</p>	<p>Самые распространенные</p> <p>По Хлопину и Никитину просходит замена участка решетки, а не иона</p> <p>Предполагается внедрение двойных солей и комплексных солей и ионов</p>
<p>Образование внутриадсорбционных соединений</p>	<p>ThB – K₂SO₄ – PbSO₄ – – H₂O ThB – K₂CrO₄ – PbC₂O₄ – H₂O</p>	<p>Коэффициенты кристаллизации <i>D</i> очень велики (до 300), возможна верхняя граница смешиваемости, степень соосаждения зависит от присутствия многозарядных ионов (Bi³⁺, Al³⁺, Fe³⁺ и др.)</p>

Закон Хлопина (1)

Закон Хлопина определяет закономерности образования истинных смешанных кристаллов:

если 2 вещества:

- изоморфны (I рода) или изодиморфны,
- одно из них находится в микроконцентрациях ($C_{\text{микро}} < 10^{-3}M$, для микрокомпонента можно считать $C_{\text{ТВ}} = a_{\text{ТВ}}$, $C_{\text{р-р}} \neq a_{\text{р-р}}$, но $\gamma_{\text{р-р}} = \text{const}$), то:

- при постоянных $T, P, V, C_{\text{макро}}$, что обеспечивается

$$C_{\text{макро}} = C_{\text{насыщ.}}(T, P) = \text{const},$$

- при одинаковом молекулярном состоянии микро- и макрокомпонента в обеих фазах

- при неизменном составе фаз при изменении $C_{\text{микро}}$

и в условиях достижения термодинамического равновесия

их распределение характеризуется постоянной величиной отношения концентраций микрокомпонента в равновесных фазах и не зависит от количества выделенной твердой фазы:

$$K_x = [x/(m_T/d_T)] / [(a-x)/(m_p/d_p)],$$

где: a – количество микрокомпонента в обеих фазах, x – количество микрокомпонента в твердой фазе; $(a-x)$ – количество микрокомпонента в растворе; $m_T/d_T = V_T$ – объем твердой фазы, $m_p/d_p = V_p$ – объем раствора.

Закон Хлопина (2)

Уравнение Хлопина является частным случаем **закона распределения вещества между двумя фазами.**

Основной заслугой Хлопина является доказательство возможности достижения истинного термодинамического равновесия для процессов распределения вещества между кристаллической и жидкой фазами. Механизмом, обеспечивающим установление такого равновесия, как показал Хлопин, являются процессы многократной перекристаллизации, переводящие полидисперсную систему в монодисперсную.

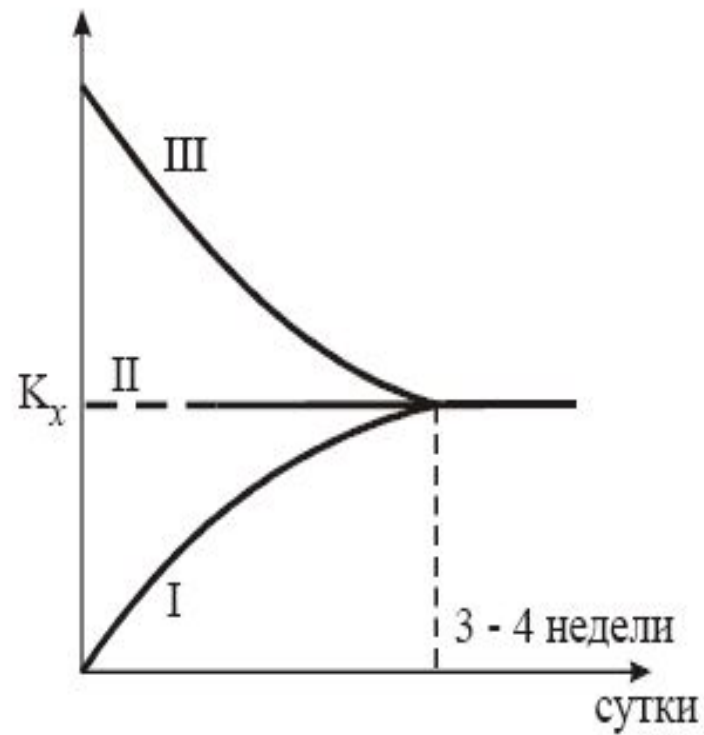


Рис. 4.2. Пути достижения равновесия: I – путь «снизу», II – «прямой» метод, III – путь «сверху»

УРАВНЕНИЕ Гендерсона-Кречека

Вводя в уравнении Хлопина

$K_x = [x/(m_T/d_T)]/[(a-x)/(m_p/d_p)]$, обозначения:

b – общее количество макрокомпонента в системе;

$m_T \equiv y$ – количество макрокомпонента в твердой фазе;

$C_{\text{нас.}}^{\text{растворе}}$ – концентрация макрокомпонента в его насыщенном растворе

$C_{\text{нас.}}^{\text{растворе}} \cdot m_p/d_p \equiv (b-y)$ – количество макрокомпонента в растворе;

$K_x C_{\text{нас.}}^{\text{растворе}}/d_T = D$ – коэффициент кристаллизации;
получаем:

$D = (x/y)/[(a-x)/(b-y)]$ – уравнение Гендерсона-Кречека.

Коэффициент кристаллизации

Коэффициент кристаллизации **D** показывает, во сколько раз отношение между количествами радиоактивного элемента и специфического носителя в твердой фазе больше (при **$D > 1$**) или меньше (при **$D < 1$**) аналогичного отношения в жидкой фазе.

Коэффициент кристаллизации **D** – коэффициент разделения (фракционирования) за одну ступень кристаллизации (отношение отношений концентраций).

Для изотопного носителя коэффициент кристаллизации **$D = 1$** .

ГЕТЕРОГЕННОЕ распределение

Существенной особенностью процессов соосаждения со специфическими носителями является зависимость степени переноса микрокомпонента в твердую фазу и закономерностей этого переноса от *условий образования кристаллической фазы*.

Если процессы образования твердой фазы происходят в условиях, исключающих ее перекристаллизацию то имеет место так называемое *гетерогенное распределение* (в отличии от *гомогенного распределения* в условиях многократной перекристаллизации).

Гетерогенное распределение наблюдается при медленном изотермическом испарении насыщенного раствора макрокомпонента, содержащего микрокомпонент в условиях непрерывного перемешивания раствора. В теоретических выводах считается, что рост кристалла происходит в условиях равновесия между поверхностью кристалла и раствором. В результате получается кристалл луковичной, слоистой структуры.

ЛОГАРИФМИЧЕСКИЙ закон кристаллизации

При гетерогенном распределении уравнение кристаллизации имеет вид:

$$\ln [a/(a-x)] = \lambda \ln [b/(b-y)]$$

– уравнение Дернера-Госкинса, логарифмический закон кристаллизации.

где: λ - постоянная кристаллизации.

При $\lambda < 1$ концентрация микрокомпонента в кристалле возрастает от центра к периферии. При $\lambda > 1$ концентрация микрокомпонента в кристалле убывает от центра к периферии. При $\lambda = 1$ (изотопный носитель) происходит гомогенное распределение.

Для изотопных носителей $D = \lambda = 1$

Линейный закон кристаллизации:

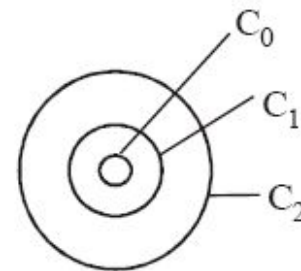
$$x/y = \lambda a / [(b-y) + \lambda y]$$

ЛОГАРИФМИЧЕСКИЙ закон кристаллизации(2)

Если $\lambda \neq 1$, то кристалл будет неоднородным. Очевидно, что при $\lambda > 1$ концентрация c_i микрокомпонента в поверхностном слое кристалла будет максимальной в самом начале кристаллизации. Образующиеся в дальнейшем слои будут беднее микрокомпонентом, т.к. процесс кристаллизации приводит к преимущественному обеднению им раствора. Таким образом, при $\lambda > 1$ образуются слоистые кристаллы; содержание микрокомпонента в них уменьшается от центра к периферии. Противоположная картина наблюдается при $\lambda < 1$:

$$\lambda > 1 \\ C_0 > C_1 > C_2;$$

$$\lambda < 1 \\ C_0 < C_1 < C_2$$



УРАВНЕНИЕ Ратнера для коэффициента кристаллизации

$$D = D^0 \left(\frac{\gamma_{\pm \text{Внас.раст.А}}}{\gamma_{\pm \text{Анас.раст.А}}} \right)^v =$$

$$= \left(\frac{a_{\text{Анас.раст.А}}}{a_{\text{Внас.раст.В}}} \right)^v \exp \left[\frac{(\mu_{\text{ВТВ}}^0 - \mu_{\text{ВТА}}^0)}{RT} \right] * \\ * \left(\frac{\gamma_{\pm \text{Внас.раст.А}}}{\gamma_{\pm \text{Анас.раст.А}}} \right)^v$$

где А – макрокомпонент, В – микрокомпонент;

D^0 - истинная константа фракционирования (по Ратнеру),

v - общее число ионов, на которое диссоциируют молекулы соединений микро- и макрокомпонента (считаем, для микро- и макрокомпонента v одинаковы);

$\frac{a_{\text{Анас.раст.А}}}{a_{\text{Внас.раст.В}}}$ - отношение активностей соединений макро- и микрокомпонентов в их насыщенных растворах;

$\exp \left[\frac{(\mu_{\text{ВТВ}}^0 - \mu_{\text{ВТА}}^0)}{RT} \right]$ – множитель, характеризующий отклонение свойств образующихся смешанных кристаллов от идеальных.

$\frac{\gamma_{\pm \text{Внас.раст.А}}}{\gamma_{\pm \text{Анас.раст.А}}}$ - отношение среднеионных коэффициентов активности соединений микро- и макрокомпонента в их общем растворе

ВЛИЯНИЕ различных факторов на коэффициент кристаллизации D (1)

А. *Отношение активностей соединений макро- и микрокомпонентов в их насыщенных растворах ($a_{\text{Анас.раст.А}} / a_{\text{Внас.раст.В}}$). Оптимальному выбору соответствует максимальное значение этой величины (ранее при выборе носителя руководствовались отношением *растворимостей*, что некорректно)*

В. *Отклонение свойств образующихся смешанных кристаллов от идеальных (множитель $\exp [(\mu_{\text{ВТВ}}^0 - \mu_{\text{ВТА}}^0)/(RT)]$). Этот фактор зависит от степени близости кристаллохимических характеристик соединений микро- и макрокомпонентов, от концентрации микрокомпонента в твердой фазе и от температуры*

ВЛИЯНИЕ различных факторов на коэффициент кристаллизации D (2)

С. Отношение среднеионных коэффициентов активности соединений микро- и макрокомпонента в их общем растворе $(\gamma_{\pm \text{Внас.раст.А}} / \gamma_{\pm \text{Анас.раст.А}})^{\nu}$. Этот фактор определяется как природой сокристаллизующихся соединений, так составом жидкой фазы. Это отношение можно регулировать за счет неодинакового изменения коэффициентов активности при добавлении посторонних электролитов, а также за счет избирательного связывания одного из компонентов системы в соединения, не участвующие в изоморфном замещении (малодиссоциированные, комплексные). Преимущественное связывание микрокомпонента приводит к уменьшению коэффициента кристаллизации, связывание элемента-носителя – к возрастанию **D**.

ВЛИЯНИЕ различных факторов на коэффициент кристаллизации D (3)

- D. Температура* – в большинстве систем D падает с ростом температуры. Поскольку изменяются все члены уравнения Ратнера, вид температурных зависимостей в общем случае непредсказуем.
- E. Концентрация микрокомпонента.* До концентраций микрокомпонента $10^{-3} - 10^{-2}$ М K_x и D практически не изменяются. При больших концентрациях микрокомпонента меняется состав твердой фазы, следовательно может меняться активность микрокомпонента в твердой фазе.
- F. Состав твердой фазы.* Изменяются все компоненты уравнения Ратнера. При плавном изменении состава твердой фазы плавно изменяются K_x и D . При резком изменении состава твердой фазы K_x и D изменяются скачкообразно.
- G. Влияние второго микрокомпонента.* Если микрокомпоненты не взаимодействуют друг с другом и их внедрение не вызывает изменения числа дефектов кристаллической решетки (изовалентный изоморфизм для соединения макрокомпонента и соединений обоих микрокомпонентов), то D не изменяются. В противном случае D изменяется.

ПРИМЕРЫ влияния состава водной фазы

- :
- 1. $BaBr_2 - RaBr_2 - H_2O$** - добавляем NaBr. Бромид-анион не взаимодействует ни макро-(Ba), ни с микро-(Ra) компонентом. Сомножитель $(\gamma_{\pm}^{нас.раст.А} / \gamma_{\pm}^{нас.раст.А})^{\nu}$ не меняется. Поэтому остается неизменным и D. Однако, вследствие высаливания уменьшается $C_{нас}$. Поскольку $K_x = D / (C_{нас} \cdot d_T)$, K_x растет.
 - 2. $BaCl_2 - PbCl_2 - H_2O$** - добавляем NaOH. $\gamma_{\pm}^{нас.раст.А}$ падает, $\gamma_{\pm}^{Анас.раст.А}$ не изменяется. Следовательно, падает D. В предельном случае D в присутствии комплексообразователя $= D (K_{микро} / K_{макро})$, что используется при изучении комплексообразования.
 - 3. $PbCl_2 - RaCl_2 - H_2O$** - добавляем CH_3COONa
Ацетат-анион не образует комплексов с радием, но образует хорошо растворимые малодиссоциируемые комплексы со свинцом. Поскольку комплексы малодиссоциированы $\gamma_{\pm}^{Анас.раст.А}$ падает, следовательно растет D, Поскольку комплексы хорошо растворимы $C_{нас}$ растет. Поэтому $K_x = D / (C_{нас} \cdot d_T)$, растет, но в меньшей степени, чем D.

ОСОБЕННОСТИ соосаждения с специфическими носителями

Специфические носители избирательны по отношению к элементу, но не избирательны по отношению к изотопам данного элемента.

Как обязательное условие обогащения одной из фаз выполняется условие: $D \neq 1$, $\lambda \neq 1$.

Процесс зависит от условий соосаждения : от состава жидкой фазы, от условий образования твердой фазы.

Отсутствие нижней границы смешиваемости при образовании *истинных смешанных кристаллов* и ее наличие при образовании аномальных смешанных кристаллов и кристаллов Гримма

Возможность отделения радионуклидов от носителя химическими способами

ПРИМЕНЕНИЕ специфических носителей

1. Установление принадлежности радионуклида, полученного в результате ядерных реакций или выделенного из природных объектов данному элементу. Например, при идентификация технеция изучали соосаждение в системе $\text{CsReO}_4 - \text{CsTcO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Обнаружено, что закон Хлопина в этой системе соблюдается, следовательно в системе образуются истинные смешанные кристаллы по изовалентному механизму.
2. Установление степеней окисления и химической формы существования радионуклида:
 - степень окисления II у Po: $\text{Na}_2\text{Te} - \text{Na}_2\text{Po} - \text{H}_2\text{O}$
 - степень окисления VI у Po: в окисляющей среде система $\text{Na}_2\text{TeO}_4 - \text{Na}_2\text{PoO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
 - степень окисления II у Cf, Es, Fm в системах $\text{SmCl}_2 - \text{MeCl}_2$ (восстанавливающая среда – водноэтанольные растворы в присутствии магния)Во всех случаях проводили проверку на выполнение закона Хлопина.
3. Определение физико-химических констант радионуклидов: стандартного окислительно-восстановительного потенциала; констант устойчивости комплексов и т.п.
4. Выделение и концентрирование радионуклидов необходимо найти условия, обеспечивающие максимальные значения коэффициента кристаллизации, а затем сконцентрировать радионуклид - метод дробной кристаллизации. Доля макрокомпонента, осаждаемая на каждой ступени рационального каскада дробной кристаллизации $y/b = 1/(\sqrt{D} + 1)$

ОСАЖДЕНИЕ с неспецифическими носителями

Процессы соосаждения с неспецифическими носителями основаны на явлении **адсорбции**.

Адсорбция радионуклидов осуществляется: на мелкодисперсных осадках; на осадках с сильно развитой поверхностью типа гидроокисей, силикагеля; на частицах суспензий, коллоидах; на угле, на ионообменных веществах, бумажных фильтрах, стекле и т.п.

Адсорбция применяется в препаративной радиохимии для выделения, концентрирования и очистки радиоактивных веществ. Вместе с этим процессы адсорбции могут стать причиной потерь радионуклидов. Учет разнообразных адсорбционных процессов (на фильтрах, стенках реакционных сосудов и т.д.) является одним из необходимых условий, обеспечивающих достоверность результатов радиохимических исследований.

АДСОРБЦИЯ на ионных кристаллах

Правило Фаянса-Панета-Хана Радионуклиды адсорбируются на полярных кристаллах в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный знаку заряда иона радионуклида. При этом адсорбция идет тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано соединение радионуклида с противоположно заряженными ионами решетки кристалла. – правило сформулировано на основе экспериментальных данных.

КЛАССИФИКАЦИЯ адсорбционных процессов: по характеру адсорбированных ионов и природе адсорбционных сил выделяют **первичную** и **вторичную** адсорбцию.

КОНЦЕПЦИЯ двойного электрического слоя (ДЭС)

На границе раздела фаз «кристалл-раствор» вследствие различной вероятности удаления положительных и отрицательных ионов макрокомпонента из приповерхностного слоя кристалла возникает *двойной электрический слой (ДЭС)*, который является причиной адсорбции радионуклидов на ионных кристаллах. Внутренняя обкладка ДЭС (S) представляет собой приповерхностный слой кристалла, внешняя обкладка (L) – приповерхностный слой ориентированных молекул жидкости. Концентрация микрокомпонента в ДЭС отличается от равновесных концентраций в объеме раствора или кристалла.

На заряд обкладок ДЭС влияют условия образования твердой фазы. Например, заряд внутренней обкладки ДЭС кристаллов AgJ, полученного по реакции:

$\text{AgNO}_3 + \text{NaJ} = \text{AgJ}\downarrow + \text{NaNO}_3$ зависит от того, какой из компонентов находится в избытке. Если в избытке AgNO_3 , то внутренняя обкладка ДЭС (слой S) заряжен **положительно**, если в избытке был взят NaJ, то слой S будет заряжен **отрицательно**.

ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ

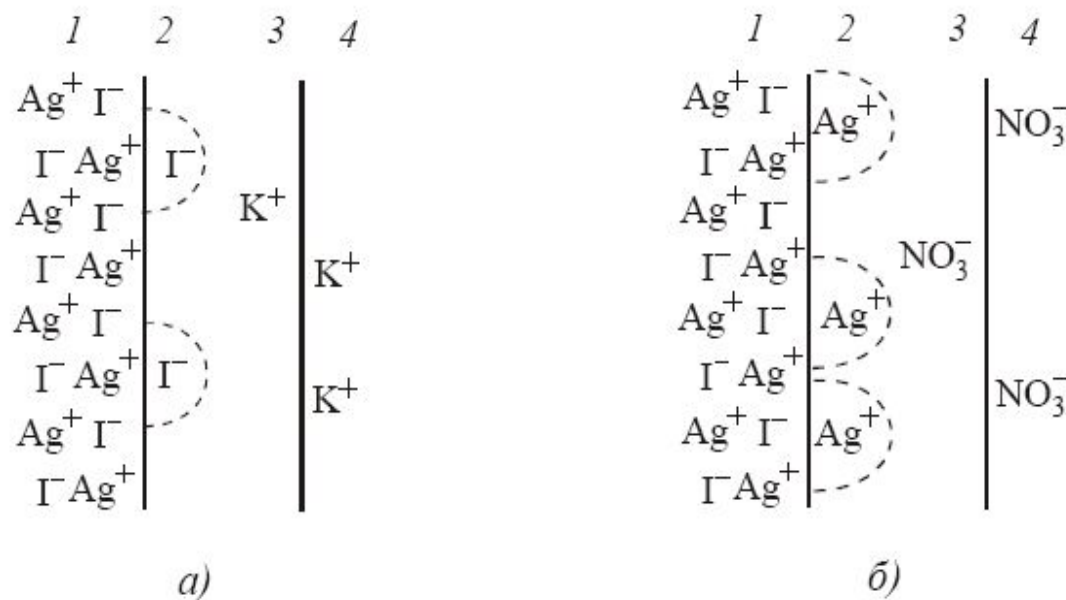
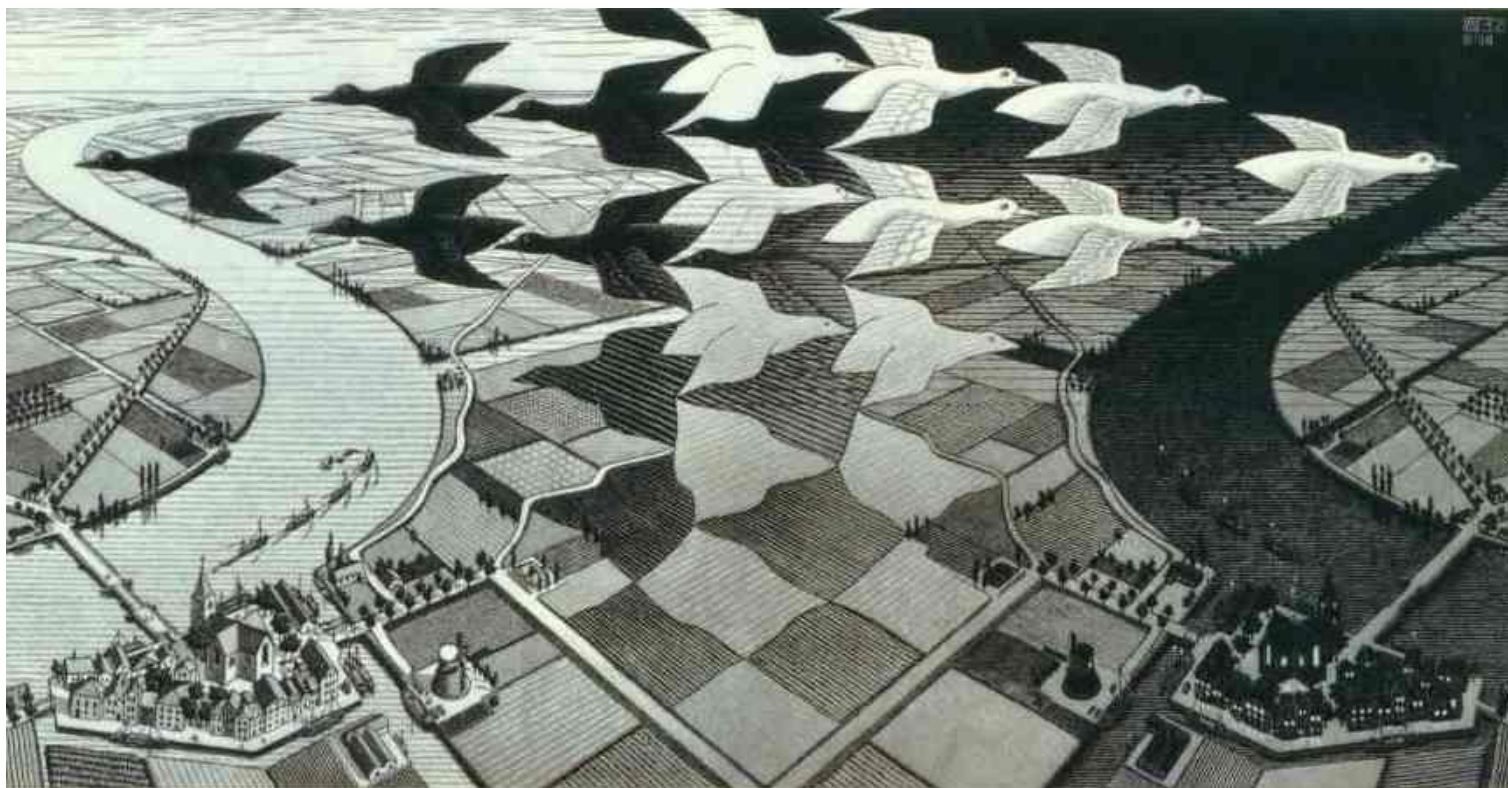


Рис.4.9. Двойной электрический слой в системе осадок AgI – раствор:
 а) в растворе избыток I^- (KI); б) в растворе избыток Ag^+ (AgNO_3);
 1 – кристалл AgI ; 2 – внутренняя часть неподвижного ДЭС – первичная потенциалопределяющая и обменная адсорбция; 3 – внешняя часть неподвижного ДЭС – вторичная обменная адсорбция – компенсирующие ионы; 4 – внешний диффузный слой – вторичная адсорбция

Рисунок М.К. Эшера «День и ночь» (Maurits Cornelis Escher, 1898-1971)



ПЕРВИЧНАЯ адсорбция

ПЕРВИЧНАЯ адсорбция – адсорбция в приповерхностном слое кристалла (S). В ней могут принимать участие только ионы, изотопные или изоморфные ионам, образующим решетку кристалла

- **Первичная** адсорбция подразделяется на первичную обменную, и первичную потенциалобразующую.

Закон Гана

Роль заряда поверхности учитывается законом Гана: радиоактивный элемент адсорбируется на полярном кристалле в том случае, если поверхность кристалла имеет заряд, противоположный заряду иона радиоактивного элемента. При этом адсорбция тем сильнее, чем менее растворимо или диссоциировано соединение радиоактивного элемента с противоположно заряженным ионом решетки.

ВТОРИЧНАЯ адсорбция

ВТОРИЧНАЯ адсорбция – адсорбция в приповерхностном слое раствора (L).

Различают (i) вторичную обменную адсорбцию и (ii) вторичную Ван-дер-Ваальсову адсорбцию. Вторичная Ван-дер-Ваальсова сорбция – сорбция молекул (незаряженных!) за счет ван-дер-ваальсовых сил. Вклад ее незначителен.

Вторичная обменная адсорбция (ВОА) ионов является **основным** механизмом соосаждения ионов с неспецифическими носителями.

Вторичная обменная адсорбция (ВОА)

ВОА является результатом обмена ионов внешней обкладки ДЭС носителя (слой L) на одноименно заряженные ионы, находящиеся в растворе. В образовании внешней обкладки ДЭС принимают участие **все** ионы со знаком, противоположным заряду поверхности. Среди них - ионы микрокомпонента, находящиеся в растворе. Если считать, что все ионы кроме ионов микрокомпонента однозарядны, а ионы микрокомпонента **A** имеют заряд **z**, то для ВОА можно записать уравнение:



ВЛИЯНИЕ различных факторов на ВОА

Для коэффициент адсорбции микрокомпонента по механизму ВОА справедливо записать **уравнение вторичной обменной адсорбции**:

$$x_L / (a - x_L) = \Delta V / V \{ C \phi_{\text{ион}} / [F \Delta V \sum_i (K_{Vi} C_{Vi})] \}^z$$

Влияние различных факторов на ВОА:

- влияние заряда сорбирующегося иона z:

$x_L / (a - x_L) = \text{const}_1 \text{const}_2^z$ – степенная зависимость от z. По механизму ВОА многозарядные ионы сорбируются значительно лучше, чем однозарядные. Например, адсорбция радия, актиния и тория на отрицательно заряженных кристаллах иодида серебра составляет 7%, 75% и 100% соответственно.

- влияние концентрации потенциалобразующих ионов C_{\pm} :

увеличение концентрации потенциалобразующих ионов приводит к увеличению адсорбции по механизму ВОА.

- влияние концентрации конкурирующих ионов C_{Vi} :

C_{Vi} входит в сумму $\sum_i (K_{Vi} C_{Vi})$
 $[(a - x_L) / x_L]^{1/z} = \text{const}_1 + \text{const}_2 C_{Vi}$ - с увеличением C_{Vi} сорбция по механизму ВОА подавляется.

- влияние поверхности осадка:

C – емкость ДЭС пропорциональна поверхности обкладки. Т.е. увеличение поверхности осадка приводит к увеличению адсорбции по механизму ВОА.

ОСОБЕННОСТИ процессов соосаждения с неспецифическими носителями

- **Неизбирательность** процесса, т.е. способность неспецифических носителей адсорбировать любые ионы со знаком, противоположным знаку заряда поверхности носителя;
- быстрое установление адсорбционного равновесия;
- отсутствие нижней границы смешиваемости. Верхняя граница смешиваемости определяется емкостью внешней обкладки ДЭС;
- чувствительность к изменению величины и знака и величины заряда поверхности, состава раствора, температуры и условий образований осадка носителя (отсюда гибкость процесса и возможность управлять им – *подавление* за счет уменьшения поверхности адсорбента, изменения знака заряда поверхности, увеличения концентрации конкурирующих (особенно многозарядных) ионов).
- легкость отделения адсорбированного микрокомпонента от вещества носителя (химическим путем).

СООСАЖДЕНИЕ с аморфными осадками, адсорбция на стекле

Аморфные осадки с сильно развитой поверхностью - гидроокись цинка, алюминия, железа, силикагель и др. Особенности таких носителей – непостоянство во времени состава, строения и величины поверхности, многообразие механизмов – (i) первичная и вторичная адсорбция; (ii) молекулярная сорбция (характерна, например для MnO_2); (iii) сорбция в виде коллоидов; (iv) хемосорбция, (v) окклюзия и др. Существенную роль играют условия проведения эксперимента – адсорбция на заранее приготовленных осадках существенно отличается от сорбции на осадках, образующихся в процессе осаждения (используется чаще всего). Отсюда – сложность интерпретации и количественного описания процессов.

Адсорбция на стекле – в стекле есть группировки $\equiv SiO-Na$. В воде в результате выщелачивания образуются группировки $\equiv SiO-H$, обладающие ионообменными свойствами.

Все адсорбенты можно разделить на две группы.

К первой относятся адсорбенты, которые образуются непосредственно в процессе адсорбции, например, гидроксиды металлов, коллоиды, алюмо- и силикагели, суспензии, полярные кристаллы, то есть те, которые адсорбируют радиоактивные изотопы непосредственно во время осаждения (необходимо иметь в виду, что захват осадком посторонних ионов имеет место практически всегда при осаждении).

Ко второй группе относятся адсорбенты, которые приготовлены заранее. Это активированные угли, те же алюмо- и силикагели, стекло, бумага, природные (минеральные и органические) и синтетические иониты.

Первая группа адсорбентов обычно используется для отделения радиоактивных изотопов от сопутствующих им примесей путем однократного проведения процесса методом соосаждения.

Вторая группа адсорбентов используется не только для выделения, но и для разделения микро- и макрокомпонентов (чаще).

Применение адсорбентов второй группы (т.е. приготовленных заранее) позволяет проводить процесс адсорбции двумя способами:

- 1) в статических условиях;
- 2) в динамических условиях.

Адсорбция в статических условиях заключается в длительном контакте адсорбента с раствором при постоянном перемешивании до достижения равновесия. После этого фазы разделяются и адсорбированный элемент удаляется (десорбируется) с адсорбента.

Адсорбция в динамических условиях заключается во взаимодействии движущегося раствора, содержащего радиоактивный изотоп, с неподвижным адсорбентом, т.е. адсорбция в динамических условиях является неравновесным процессом в отличие от адсорбции в статических условиях. Иногда используется взаимное движение фаз.

ПРАКТИЧЕСКОЕ применение процессов соосаждения с неспецифическими носителями

Радиохимическая технология: например, висмут-фосфатный процесс – один из первых процессов выделения плутония из облученного урана: многократное соосаждение Pu(IV) с неспецифическим носителем – фосфатом висмута.

Препаративная химия: например, гидроксид железа (III) используется для выделения ^{226}Ra , ^{227}Ac , ^{228}Th и др. Преимущества этого носителя состоит в том, что он легко отделяется от выделяемого вещества (например, экстракцией диизопропиловым эфиром).

Переработка радиоактивных отходов: процессы соосаждения с гидроксидами алюминия, железа и т.п., фосфатом кальция, висмута, лантана, карбонатами кальция, бария, сульфидами меди, висмута, свинца находят широкое применение как начальная стадия переработки радиоактивных отходов.

СПОСОБЫ разграничения различных видов соосаждения (1)

В первую очередь определяют, объемное ли соосаждение (изотопные и специфические носители) или поверхностное (неспецифические носители).

С этой целью исследуют (i) влияние величины поверхности носителя; (ii) влияние знака заряда поверхности носителя, (iii) влияние присутствия многовалентных ионов, (iv) скорость установления равновесия.

Изучение влияния величины поверхности осадка – перекристаллизация осадка при сокристаллизации не влияет на количество соосаждаемого микрокомпонента, при адсорбции с ростом размеров кристаллов количество микрокомпонента в твердой фазе уменьшается.

Изучение влияния заряда поверхности осадка – изменение концентрации *собственных* ионов носителя осадка при сокристаллизации не оказывает заметного влияния на количество соосаждаемого микрокомпонента, при адсорбции количество микрокомпонента в твердой фазе сильно зависит от знака и величины заряда поверхности.

СПОСОБЫ разграничения различных видов соосаждения (2)

Изучение влияния концентрации микрокомпонента – изменение концентрации *микрокомпонента* в широких пределах при сокристаллизации не оказывает заметного влияния на количество соосаждаемого микрокомпонента, при адсорбции кривая изотермы сорбции ($x = f(a-x)$) выходит на насыщение (уравнение изотерма Фрейндлиха $x = \alpha (a-x)^{1/n}$).

Изучение влияния концентрации конкурирующих ионов – изменение концентрации многовалентных катионов (Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} и ионов водорода при сокристаллизации не оказывает заметного влияния на количество соосаждаемого микрокомпонента, адсорбция микрокомпонента сильно подавляется ионами - конкурентами.

Для адсорбционных процессов характерно гораздо более быстрое установление равновесия, чем для процессов сокристаллизации